

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ingeniería Química



TESIS DOCTORAL

**Recuperación de bioetanol de disoluciones acuosas para la
obtención de biocombustibles mediante ciclos de adsorción-
desorción**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Alicia García Sanz

Directores

José Antonio Delgado Dobladez
Vicente Ismael Águeda Maté

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO INGENIERÍA QUÍMICA**



**RECUPERACIÓN DE BIOETANOL DE DISOLUCIONES ACUOSAS
PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE CICLOS
DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN**

Memoria de la Tesis Doctoral presentada por

Alicia García Sanz

Dirigida por

J. Antonio Delgado Dobladez

V. Ismael Águeda Maté

Madrid, 2017



D. JOSE ANTONIO DELGADO DOBLADEZ, PROFESOR TITULAR, Y D. VICENTE ISMAEL ÁGUEDA MATÉ, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR, DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID,

CERTIFICAN:

Que el presente trabajo de investigación, titulado “RECUPERACIÓN DE BIOETANOL DE DISOLUCIONES ACUOSAS PARA LA OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES MEDIANTE CICLOS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN” constituye la memoria de la Tesis Doctoral que presenta la Ingeniera Química D. Alicia García Sanz para optar al Grado de Doctor, y ha sido realizada en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid bajo nuestra dirección.

Y para que así conste, firmamos el presente certificado en Madrid a 21 de abril de 2017.

D. J. Antonio Delgado Dobladez

D. V. Ismael Águeda Maté

INDICE

1. RESUMEN	1
ABSTRACT	5
 2. INTRODUCCIÓN	 9
2.1. BIOCOMBUSTIBLES	9
2.1.1. Contexto	9
2.1.2. Marco normativo.....	9
2.1.3. Tipos.....	11
2.2. BIOETANOL.....	13
2.3. PROCESOS DE SEPARACIÓN DE MEZCLAS ETANOL-AGUA	15
2.3.1. Destilación.....	15
2.3.2. Membranas	17
2.3.3. Adsorción.....	18
2.4. ADSORCIÓN: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
2.4.1. Equilibrio de adsorción.....	22
2.4.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción	25
2.4.3. Cinética de adsorción	27
2.4.4. Dinámica de la adsorción en lecho fijo	32
2.5. PROCESOS DE SEPARACIÓN POR ADSORCIÓN	38
2.5.1. Sistemas discontinuos cíclicos	38
2.5.2. Sistemas continuos cíclicos.....	41
2.6. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN	42

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	45
3.1. MATERIALES EMPLEADOS	45
3.1.1. Líquidos y Gases	45
3.1.2. Adsorbentes	45
3.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES	46
3.2.1. Preparación de los sólidos adsorbentes	46
3.2.2. Caracterización de los sólidos adsorbentes.....	47
3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS.....	55
3.3.1. Medida del índice de refracción.....	55
3.3.2. Medida de la cantidad de agua (Karl Fisher).....	56
3.3.3. Medida de la concentración de NaCl	57
3.4. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.4.1. Experimentos de determinación del volumen muerto.....	58
3.4.2. Experimentos de adsorción en fase líquida	59
3.4.3. Experimentos de adsorción en fase vapor	60
3.4.4. Experimentos de desorción.....	61
3.4.5. Experimentos de lavado	63
 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	 65
4.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCESO PROPUESTO	65
4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA	68
4.2.1. Estimación del volumen muerto	68
4.2.2. Medida de las isothermas de adsorción	71
4.2.3. Experimentos de lavado con etanol.....	91

4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA	95
4.3.1. Modelo teórico	95
4.3.2. Coeficiente de dispersión axial	102
4.3.3. Determinación de los parámetros de transferencia de materia líquido- sólido adsorbente.....	104
4.4. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN FASE VAPOR.....	111
4.4.1. Isoterma en fase vapor.....	111
4.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN FASE VAPOR.....	122
4.5.1. Regeneración	122
4.6. MODELADO DE LA ETAPA DESORCIÓN-REGENERACIÓN	137
4.6.1. Modelo teórico	137
4.6.2. Determinación de los parámetros del modelo	143
4.7. SIMULACIÓN DEL PROCESO 'CTSA MEJORADO'	149
4.7.1. Cálculo de la longitud de la zona de transferencia de materia. Selección de los adsorbentes	150
4.7.2. Diseño de las etapas de alimentación y lavado	154
4.7.3. Diseño de las etapas de regeneración inicial y final	158
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	173
6. APÉNDICE	177
6.1. GRÁFICAS CURVAS DE ROTURA.....	177
6.2. CURVAS CINÉTICA DESORCIÓN EN FASE VAPOR	186
7. NOMENCLATURA.....	191
8. BIBLIOGRAFIA.....	199

RESUMEN

1. RESUMEN

El presente trabajo forma parte de las líneas de investigación que el Grupo de Catálisis y Procesos de Separación del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid viene desarrollando en los últimos años. Esta investigación ha sido financiada por el Programa de Proyectos de Investigación Fundamental del Plan Nacional de I+D+i a través del contrato CTQ 2009-08838 PPQ.

La energía es un bien que incide directamente en el desarrollo de la sociedad y, que habitualmente se asocia al crecimiento y mejora de la calidad de vida de los países. La Agencia Internacional de la Energía en su último informe *International Energy Outlook 2016* prevé un aumento del consumo de energía mundial para 2040 de en torno al 48% (Sieminsk A., 2016), lo que supondrá cerca de un 34% de aumento en las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) al ambiente (respecto a 2016). Además, se indica que las principales fuentes de energía seguirán siendo los combustibles fósiles (petróleo, gas natural y carbón), copando el 78% del mercado. Sin embargo, debido a las políticas ambientales que tienen como objetivo disminuir las emisiones de dióxido de carbono, las energías renovables experimentarán el mayor crecimiento anual (2,6% por año). Aun así, será insuficiente para cumplir con los objetivos propuestos de reducción de emisiones. Tras el Acuerdo de París al que se llegó en la 21ª Conferencia Internacional sobre Cambio Climático (COP21, diciembre 2015), los países firmantes se comprometieron a disminuir las emisiones de dióxido de carbono de forma que, para el año 2100 no se haya producido un aumento de la temperatura de la Tierra superior a 2°C, tomando como referencia la era pre-industrial (pretendiendo en un futuro disminuir el límite a 1,5°C).

El sector industrial es y será el mayor consumidor de energía a nivel mundial para 2040 (ritmo de crecimiento 1,2% por año), seguido del sector de los transportes (ritmo de crecimiento de 1,4% por año) según la Agencia Internacional de la Energía. Actualmente, estos sectores suponen aproximadamente el 50% y 25% de consumo energético, respectivamente. Por ello, el esfuerzo por reducir las emisiones de dióxido de carbono en estos ámbitos se ha vuelto una cuestión primordial. La política ambiental actual está orientada no sólo hacia una menor utilización de energía, sino también a un uso más eficiente y menos contaminante de la misma.

Este trabajo se enmarca dentro del campo de la producción de combustibles a partir de fuentes de energía renovables (biocombustibles). Dentro de los biocombustibles que se pueden aplicar en el sector de los transportes, quizá el más estudiado y aplicado sea el biodiesel, aunque se está creciendo la producción y empleo de otros biocombustibles como bioetanol y biobutanol. La producción de bioetanol se lleva a cabo principalmente a partir de la fermentación de almidones, azúcares y celulosas. Estos procesos de fermentación producen mezclas acuosas con un bajo contenido alcohólico ($\sim 10\%$ etanol). La purificación de estas mezclas etanol-agua y su enriquecimiento en etanol se llevan a cabo en la actualidad empleando la destilación como proceso de separación. Su consumo energético es elevado ($\sim 53 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983) respecto al contenido energético del producto obtenido ($\sim 29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983). Por ello, es interesante el estudio de la separación de las mezclas etanol-agua utilizando procesos alternativos que energéticamente sean más sostenibles. Entre los distintos procesos de separación y purificación, la adsorción presenta como ventajas su elevada selectividad y su bajo consumo energético comparado con otras tecnologías (Huang H. et al., 2008).

El objetivo del presente trabajo es, por tanto, el modelado y diseño de un proceso de separación de mezclas etanol-agua por adsorción para la producción de bioetanol de alta pureza. Se estudiaron diversos adsorbentes comerciales hidrofóbicos y selectivos hacia el etanol (compuesto minoritario) de diversa naturaleza, como son las zeolitas (zeolita beta), los carbones (carbón activado BPL) y las resinas poliméricas (SP-70 y SP-207). El proceso propuesto consiste en ciclos de adsorción-desorción de mezclas etanol-agua con regeneración por purga con aire y temperatura (*Concentration Thermal Swing Adsorption*, CTSA). Consta de cinco etapas (acondicionamiento con agua, adsorción, recuperación de lavado, lavado con etanol y regeneración) y mejora el propuesto por Rao M.B. y Sircar S. (Rao M.B. y Sircar S., 1992). Presenta como ventajas una alta recuperación de producto, empleando tiempos de regeneración aceptables para un proceso industrial y un consumo energético reducido.

Para la consecución del objetivo propuesto se estudiaron el equilibrio y la cinética de adsorción tanto en fase líquida como en fase vapor. De este estudio obtuvieron los parámetros característicos empleados en el posterior modelado del proceso. Para cada adsorbente se propuso y validó un modelo que describía cada etapa del proceso y que permitió el diseño del proceso cíclico de separación de mezclas etanol-agua para la producción de bioetanol.

Los bloques de experimentos que se realizaron y los resultados más representativos se presentan a continuación:

Para estudiar el equilibrio de adsorción se determinaron las isothermas de adsorción de etanol y agua en fase líquida y, de etanol en fase vapor para los distintos adsorbentes en una instalación de lecho fijo a una temperatura de 35°C (temperatura típica de los procesos de fermentación). Para todos los adsorbentes estudiados las isothermas de adsorción de etanol en fase líquida fueron favorables (ligera curvatura), siendo lineales en el caso del agua. Las selectividades hacia etanol a bajas concentraciones (las que se presentan en los caldos de fermentación) para la resina SP-207 y el carbón activado BPL fueron elevadas en comparación con la resina SP-70 y la zeolita beta. En fase vapor, las isothermas de adsorción de etanol para las resinas fueron lineales y para la zeolita beta y el carbón activado BPL, favorables, lo que indica una mayor afinidad por el etanol. La resina SP-207 presentó una mayor capacidad de adsorción y una menor entalpía de adsorción.

Se estudió la cinética de adsorción tanto en fase líquida como en fase vapor con el objetivo de determinar los coeficientes de transferencia de materia y transmisión de calor, que posteriormente se emplearon en el modelado del proceso cíclico propuesto.

El modelo matemático propuesto se basa en la suposición de una estructura de poro homogénea para las resinas y bidispersa para la zeolita beta. En el caso del carbón activado BPL se modeló empleando ambas estructuras y se seleccionó el modelo de poro homogéneo debido a los mejores resultados obtenidos.

La etapa de regeneración del lecho en el proceso propuesto se llevó a cabo mediante desorción con aire y temperatura. Se estudió la influencia de estos parámetros en la regeneración del adsorbente, analizando la variación de masa y temperatura en el lecho con el tiempo. Caudales de aire y temperaturas de regeneración elevados proporcionaron menores tiempos para la desorción completa del etanol (tanto ligado como no ligado), debido no sólo al efecto de una mejor transferencia de materia y calor a caudales de aire elevados, sino también al efecto positivo de la temperatura en el proceso de desorción (endotérmico). En el caso de las resinas se pudo llevar a cabo la etapa de regeneración en un tiempo de unas 2 horas empleando temperaturas relativamente suaves ($\sim 35^{\circ}\text{C}$), que pueden conseguirse en procesos industriales mediante la integración energética de las corrientes.

Por último, se propuso un proceso de separación de mezclas etanol-agua para la obtención de bioetanol de alta pureza para cada uno de los adsorbentes estudiados, descartándose aquellos que no proporcionaron buenos resultados (resina SP-70 y zeolita beta). Para cada uno de los adsorbentes seleccionados se diseñaron cada una de las etapas del ciclo y

se estudió la influencia de la temperatura y caudal de aire en la etapa de regeneración del adsorbente sobre el consumo energético y la productividad del proceso. La menor temperatura de regeneración requerida en el caso de la resina SP-207 (35°C frente a 150°C del carbón activado BPL) hizo que el consumo energético del proceso fuera inferior ($\sim 1,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$) que empleando carbón activado BPL ($\sim 4,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$). Además, se obtuvieron mayores productividades con la resina SP-207, debido a los menores tiempos de etapa requeridos para el proceso. Sin embargo, la cantidad final de etanol recuperado fue significativamente mayor en el caso del carbón activado BPL (se recupera un 98% con el carbón activado BPL, frente al 18,4% recuperado con la resina SP-207).

ABSTRACT

The present work belongs to one of the research areas of the Catalysis and Separation Processes Group of the Chemical Engineering Department (Complutense University of Madrid). This research has been funded by the Fundamental Research Projects Program of the National R+D+i Plan through CTQ contract 2009-08838 PPQ.

Energy is usually associated with growth and quality of life. The International Energy Agency in its latest International Energy Outlook 2016 forecasts an increase of approximately 48% in global energy consumption by 2040 (Sieminsk A., 2016), which means a carbon dioxide emissions rise of approximately 34% (compared to 2016). Moreover, it shows that fossil fuels (oil, natural gas and coal) will remain as the main energy sources (78% of all). Although fossil fuels consumption will grow, renewable energy sources will experience the highest annual growth (2.6% per year), due to the current environmental policies that aims to reduce carbon dioxide emissions. Nevertheless, this increase will be insufficient to achieve the proposed emission reduction targets. After the Paris Agreement reached at the 21st International Conference on Climate Change (COP21, December 2015), the signatory countries committed to reduce carbon dioxide emissions by the year 2100. The agreement established an maximum increase of 2 °C on Earth's temperature, taking as reference the pre-industrial era (intending in the future to lower the limit to 1.5 °C).

By 2040, the industrial sector will stand as the world's largest energy user (growth rate 1.2% per year), followed by the transport sector (growth rate 1.4% per year), according to the International Energy Agency. Nowadays, these sectors account for approximately 50% and 25% of energy consumption, respectively. Thus, the endeavoring to reduce carbon dioxide emissions in these sectors has become a key issue. The current environmental policies are geared not only towards less energy use, but also towards a more efficient and less polluting use of energy.

This work belongs to the field of biofuels production (fuels from renewable energy sources). Among the biofuels destined to transport sector, the most studied and employed is perhaps biodiesel, although the production and use of other biofuels such as bioethanol and biobutanol is growing. Bioethanol production is carried out mainly from fermentation of starches, sugars and celluloses. These fermentation processes produce aqueous mixtures with low alcohol concentration (~ 10% ethanol). The purification of these ethanol-water mixtures and their enrichment in ethanol are currently performed by distillation as separation process.

Its energy consumption is high ($\sim 53 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOHproduced}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983) regarding the energy density of the product obtained ($\sim 29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOHproduced}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983). For this reason, it is interesting to study the separation of ethanol-water mixtures using alternative processes more energy-efficient. Among the separation and purification processes available, adsorption presents several advantages such as high selectivity and low energy consumption compared to other technologies (Huang H. et al., 2008).

The aim of the present work is, therefore, to model and design an ethanol-water separation process by adsorption to produce high purity bioethanol. Different hydrophobic and ethanol-selective commercial adsorbents of diverse nature were studied, such as zeolites (beta zeolite), coals (BPL activated carbon) and polymeric resins (SP-70 and SP-207). The proposed process is an ethanol-water mixtures adsorption-desorption cyclic process regenerating with air purge and temperature (Concentration Thermal Swing Adsorption (CTSA)). It consists of five stages (filling with water, adsorption, rinse recovery, rinse with ethanol and regeneration) and improves the one proposed by Rao M.B. And Sircar S. (Rao M.B. and Sircar S., 1992). It presents as advantages: high product recovery, suitable regeneration times for an industrial implementation and reduced energy consumption.

To achieve the proposed objective, the equilibrium and adsorption kinetics were studied in both liquid and vapor phases. From this study the characteristic parameters used in the subsequent process modeling were obtained. A model that described each stage of the process and allowed to design the ethanol-water mixtures cyclic separation process for the production of bioethanol was proposed for each adsorbent and thereafter validated with the experimental data obtained.

The performed experiments and the most representative results are presented below:

To study the adsorption equilibrium, the ethanol and water adsorption isotherms in liquid phase and ethanol adsorption isotherm in vapor phase for the adsorbents were determined in a fixed bed installation at 35°C (typical temperature of the fermentation processes). For all the studied adsorbents the ethanol adsorption isotherms in liquid phase were favorable (slight curvature) and linear for water adsorption isotherms. Selectivity towards ethanol at low concentration (fermentation broths) for SP-207 polymeric resin and BPL activated carbon were high compared to SP-70 polymeric resin and beta zeolite. The ethanol adsorption isotherms in vapor phase for the polymeric resins were linear and in the case of beta zeolite and BPL activated carbon were favorable, that indicates greater affinity

with ethanol. SP-207 polymeric resin presented higher adsorption capacity and lower adsorption enthalpy.

Adsorption kinetic in both liquid and vapor phase was studied to determine the mass and heat transfer coefficients, which were then used to model the cyclic process proposed. The mathematical model assumed a homogeneous pore structure for the polymeric resins and bidisperse for beta zeolite. BPL activated carbon was modeled supposing both structures. Finally, the homogeneous pore model was selected because of the satisfactory results obtained. The bed regeneration stage was carried out by desorption with air and temperature. Influence of air flow and temperature on the regeneration of the adsorbent was studied, analyzing the evolution of the bed mass and temperature with time. High air flows and regeneration temperatures provided shorter times to complete ethanol desorption (both bound and unbound ethanol), due not only to the positive effect on mass and heat transfer of high air flows, but also to the aid of high temperature in endothermic processes (desorption). For the polymeric resins the regeneration step was carried out in 2 hours using soft temperatures (~ 35 °C), which can be achieved in industrial processes by heat integration.

To conclude, an ethanol-water mixtures separation cyclic process to produce high purity bioethanol was proposed for each studied adsorbent, excluding those that did not exhibit good results (SP-70 polymeric resin and beta zeolite). For SP-207 polymeric resin and BPL activated carbon each stage of the cycle was designed. Also, air flow and temperature in the regeneration stage effect on energy consumption and process productivity was studied. The low regeneration temperature required for the SP-207 polymeric resin (35 °C versus 150 °C for BPL activated carbon) resulted in a lower energy consumption ($\sim 1.1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH produced}}^{-1}$) than using BPL activated carbon ($\sim 4.7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH produced}}^{-1}$). Moreover, greater productivities were reached using the SP-207 polymeric resin, due to the smaller time stage required. However, the total amount of recovered ethanol was significantly higher in the case of BPL activated carbon (98% recovered with BPL activated carbon, compared to 18.4% recovered with SP-207 polymeric resin).

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. BIOCOMBUSTIBLES

2.1.1. Contexto

La Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) en 1992, instó a los 37 países más industrializados y a la Unión Europea a estabilizar sus emisiones de gases de efecto invernadero (GEI). La puesta en práctica de esta Convención se tradujo en el Protocolo de Kioto (1998), que compromete a los Estados firmantes a establecer metas vinculantes de reducción de emisiones de GEI, reconociendo que la actividad antropogénica es la principal responsable de los elevados niveles que hay actualmente en la atmósfera, como resultado del uso de combustibles fósiles como fuentes de energía. Para ello no sólo debe reducirse su consumo (de este tipo de fuentes de energía) sino que deben utilizarse procesos energéticamente más eficientes y fuentes de energía renovables.

Para cumplir estos objetivos, el Consejo Europeo celebrado en Gotemburgo en 2001 adoptó una estrategia comunitaria para un desarrollo sostenible, consistente en una serie de medidas entre las que figura el desarrollo de los biocarburantes. Se reconoce que existe una amplia gama de biomasa que podría utilizarse para la producción de biocarburantes, derivada de productos agrícolas y de la silvicultura, así como de residuos y desperdicios de la silvicultura y de la industria agroalimentaria y forestal.

La Directiva 2009/28/CE relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, fija como objetivos generales conseguir una cuota mínima del 20% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía de la Unión Europea (UE) y una cuota mínima del 10% de energía procedente de fuentes renovables en el consumo de energía en el sector de los transportes en cada Estado miembro para el año 2020.

2.1.2. Marco normativo

La consecución de estos objetivos queda regulada mediante normativas europeas que fijan las cuotas mínimas de consumo final de energía procedente de fuentes renovables. Los objetivos mínimos de consumo de biocarburantes se han transpuesto en España a través de una serie de reales decretos.

Ámbito Europeo

Directiva 2001/77/CE (27 de septiembre de 2001), relativa a la promoción de la electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables en el Mercado Interior de la Electricidad. Tiene por objetivo fomentar un aumento de la contribución de las fuentes de energía renovables a la generación de electricidad en el mercado interior de la electricidad y sentar las bases de un futuro marco comunitario para el mismo.

Directiva 2003/30/CE (17 de mayo de 2003), relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Tiene como finalidad fomentar la utilización de biocarburantes u otros combustibles renovables como sustitutivos del gasóleo o la gasolina a efectos de transporte en los Estados miembros, con el fin de contribuir a objetivos como el cumplimiento de los compromisos asumidos en materia de cambio climático, la seguridad de abastecimiento en condiciones ecológicamente racionales y la promoción de las fuentes de energía renovables.

Directiva 2009/28/CE (23 de abril de 2009), relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. Fija objetivos nacionales obligatorios en relación con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el consumo final bruto de energía y con la cuota de energía procedente de fuentes renovables en el transporte (esta cuota la fijará cada Estado). Establece normas relativas a las transferencias estadísticas entre Estados miembros, los proyectos conjuntos entre Estados miembros y con terceros países, las garantías de origen, los procedimientos administrativos, la información y la formación y, el acceso a la red eléctrica para la energía procedente de fuentes renovables. Define criterios de sostenibilidad para los biocarburantes y biolíquidos.

Directiva 2015/1513 (9 de septiembre de 2015), por la que se modifica la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Como principales modificaciones destacan la reducción de los límites de emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) derivada del uso de biocarburantes entre un 50 y 60% y la limitación a la contribución al sector de los transportes de algunos biocarburantes, estableciendo una cuota máxima de un 7% para 2020 para aquellos biocarburantes procedentes de cereales y otros cultivos ricos en almidón, en azúcares, en oleaginosas y de cultivos plantados en tierras agrícolas como cultivos con fines energéticos.

Ámbito Nacional

Real Decreto 661/2007 (25 de mayo de 2007), por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial. Transpone la Directiva 2001/77/CE.

Real Decreto 61/2006 (31 de enero de 2006), por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Transpone la Directiva 2003/30/CE.

Real Decreto 1597/2011 (4 de noviembre de 2011), por el que se regulan los criterios de sostenibilidad de los biocarburantes y biolíquidos, el Sistema Nacional de Verificación de la Sostenibilidad y el doble valor de algunos biocarburantes a efectos de su cómputo. Transpone parcialmente la Directiva 2009/28/CE.

Orden ITC/2914/2011 (27 de octubre de 2011), por la que se modifica la Orden ITC/1522/2007, de 24 de mayo de 2007, por la que se establece la regulación de la garantía del origen de la electricidad procedente de fuentes de energía renovables y de cogeneración de alta eficiencia. Transpone parcialmente la Directiva 2009/28/CE.

Real Decreto 1085/2015 (4 de diciembre de 2015), de fomento de los biocarburantes. Transpone parcialmente la Directiva 2015/1513. Fija para el año 2016 un objetivo global anual mínimo obligatorio de venta o consumo de biocarburantes del 4,3 % en contenido energético. Para los años correspondientes al período 2017 hasta 2020 los objetivos de biocarburantes en cómputo anual se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Objetivos obligatorios mínimos de venta o consumo de biocarburantes según RD 1085/2015

2017	2018	2019	2020
5%	6%	7%	8,5%

Además, se podrá regular un objetivo de biocarburantes avanzados (aquellos procedentes de determinadas materias primas y carburantes enumerados en la parte A del Anexo IX, entre los que destacan las algas procedentes de bioreactores, estiércol, lodos de depuración, bagazo, orujo de uva y cáscaras de frutos secos). La cuota objetivo está pendiente de definir.

2.1.3. Tipos

Los biocombustibles pueden ser sólidos (como carbón vegetal o leña), líquidos (como bioetanol o biodiesel) y gaseosos (como el biogás). Son combustibles procedentes del tratamiento físico o químico de materia vegetal o de residuos orgánicos. Como combustibles que son, se pueden utilizar en diferentes ámbitos: hogar, transporte, industria, etc... En cuanto

a los biocombustibles empleados en el sector de los transportes (también denominados biocarburantes), destacan el biodiesel, como sustituto del diesel convencional, que se produce mediante la transesterificación de aceites vegetales y aceites y grasas residuales. No requiere modificaciones importantes en los motores y se puede utilizar como combustible o como aditivo. El bioetanol, como sustituto de la gasolina, se produce principalmente por fermentación de azúcares o almidones. Sirve también como materia prima para la producción de etiltert-butil éter (ETBE), que es un aditivo para gasolinas. El biogás es un combustible que se puede usar en los motores de gasolina con algunas modificaciones de los mismos. Se produce por la digestión anaeróbica de purines y otras fuentes de materia orgánica.

Tabla 2.2 Ventajas e inconvenientes de la introducción de biocombustibles en el sector de los transportes

VENTAJAS	INCONVENIENTES
Plano energético	Plano suministro
Fuente de energía doméstica	Creación de red de distribución
Distribución local	Sistema de almacenamiento
Buena conexión entre cadena de suministro y demanda	
Plano económico	Plano tecnológico
Estabilidad precios	Pretratamiento
Desarrollo rural	Producción de enzimas
Reducción de la brecha entre demanda-suministro	Coste de la tecnología
Control del monopolio de los Estados ricos en petróleo	Mejora de la eficacia
Plano medioambiental	Plano político
Aprovechamiento de residuos	Cambio en usos del suelo
No emisión de gases de efecto invernadero	Necesidad de inversión en I+D
Reducción de residuos en vertederos	Desarrollo a escala piloto e industrial
	Necesidad de subvenciones para la producción

El biodiesel, bioetanol y biogás, representan en la actualidad la única alternativa renovable para el sector de los transportes. Además de los evidentes beneficios medioambientales asociados a estos, los biocarburantes constituyen una solución al problema de la dependencia energética y una oportunidad para favorecer el desarrollo rural.

Los biocombustibles se pueden clasificar atendiendo al proceso de obtención del mismo (Naik S.N. et al., 2010; Lee R.A. y Lavoie J.M, 2013). Así, se distinguen entre primera,

segunda, tercera y cuarta generación. Los biocombustibles de primera generación proceden principalmente de cultivos alimentarios y, destacan los producidos a partir de la extracción de aceites para la síntesis de biodiesel y los procedentes de la fermentación de almidones y azúcares para la síntesis de bioetanol. Estos combustibles traen asociada la controversia “Alimento vs. Combustible”. Los biocombustibles de segunda generación no compiten con los cultivos alimentarios ya que se producen empleando como materia prima madera, residuos orgánicos y cultivos específicos para biomasa. Algunos necesitan de grandes extensiones de terreno para su cultivo lo que supone un punto negativo a tener en cuenta. Los biocombustibles de tercera generación, constituidos por algas y microalgas, tratan de superar los problemas que llevan asociados los anteriores. Las algas disponen de un vasto terreno para su desarrollo y no compiten como cultivo alimentario. Son una materia prima totalmente renovable, de bajo coste y energéticamente más eficientes que los cultivos convencionales. Además, permiten obtener no solo diesel y gasolina, sino también combustibles para aviación. Por último, y aún en estudio, se encuentran los biocombustibles de cuarta generación. Estos surgen de la modificación genética de materias primas, que se diseñan para capturar grandes cantidades de dióxido de carbono, de forma que combinan los beneficios de los biocombustibles de primera y segunda generación junto con el balance negativo de dióxido de carbono (Kagan J., 2010).

2.2. Bioetanol

La utilización del etanol como combustible ha pasado por varias etapas a lo largo de los años. En los orígenes de la industria automovilística fue el principal combustible. Los motores de ciclo Otto se diseñaron en principio para utilizarlo, pero con el desarrollo de la industria basada en el petróleo los fabricantes de motores se decantaron por esta segunda opción. Cuando se temió por la estabilidad de estos mercados en 1920 y el posterior embargo petrolífero del año 1973 se volvió a invertir en el desarrollo de bioetanol. El primer país que asumió este reto fue Brasil que a partir de ese año comenzó a mezclar etanol y gasolina. Hasta los años 80 la principal motivación para la producción de etanol fue su uso como combustible alternativo en automoción y, así disminuir la dependencia de las importaciones de crudo y minimizar el impacto que las fluctuaciones del mercado ocasionaban en los precios. A partir de mediados de la década de 1980, a esta motivación se unieron las políticas de mejoras medioambientales, principalmente en lo relativo a emisiones gaseosas. En todo el mundo se usa etanol en mezclas con gasolina en diferentes proporciones. En concentraciones del 5% o el 10%, denominadas E5 y E10, respectivamente, los motores no requieren modificaciones

para su uso. Además, el etanol se emplea como materia prima en la producción de etiltert-butil éter (ETBE) que se utiliza como aditivo antidetonante en gasolinas.

En la Figura 2.1 se esquematizan las tres principales etapas del proceso convencional de producción de bioetanol.

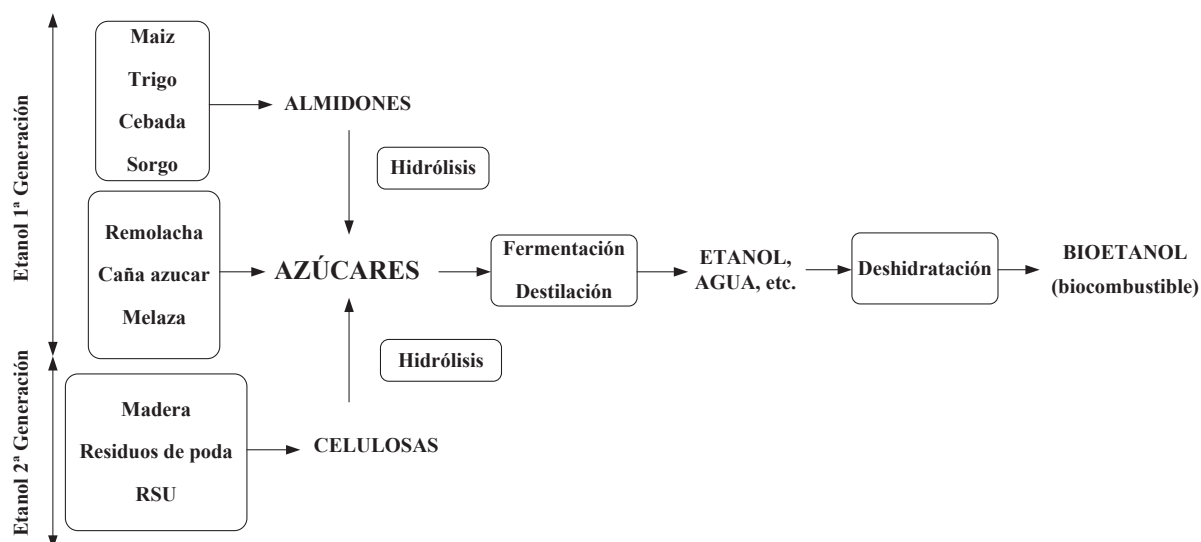


Figura 2.1 Proceso convencional para la obtención de bioetanol

a. Obtención de la solución que contiene los azúcares fermentables

Existen tres tipos de materia prima para la producción de bioetanol y, según su naturaleza la extracción de los azúcares fermentables, se realiza de una u otra forma. La biomasa de origen sacárido sólo necesita de la extracción del jugo de la caña (rico en azúcares) y su acondicionamiento para hacerlo más asimilable por las levaduras durante la fermentación. Para la obtención de azúcares a partir de biomasa con alto contenido en almidón se necesita hidrolizar las cadenas de amilosa y amilopectina presentes en el almidón. La degradación del almidón se lleva a cabo mediante procesos enzimáticos después de una etapa de gelatinización donde se solubiliza el almidón con el fin de hacerlo más accesible a las amilasas. La mayor dificultad para la obtención de los azúcares la presenta la biomasa de origen lignocelulósico. Tanto la celulosa como la hemicelulosa presentes en la pared celular se degradan a etanol, pero previamente hay que liberarlas de la lignina que mantiene la estructura de la pared. La hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa se lleva a cabo principalmente mediante hidrólisis enzimática.

b. Conversión de los azúcares en etanol por fermentación

En el proceso fermentativo los azúcares simples son transformados en bioetanol empleando diferentes microorganismos. El microorganismo más comúnmente usado es la levadura natural (*Saccharomyces cerevisiae*), cuya actividad óptima se desarrolla a una temperatura de 33-35°C y pH de 3-5. Esta levadura produce el bioetanol en su crecimiento hasta una concentración máxima del 11%.

c. Separación del etanol producido y purificación

La mezcla que se obtiene tras la fermentación está constituida mayoritariamente por agua y etanol. Para la obtención del bioetanol es necesario separar ambos compuestos mediante alguna de las múltiples tecnologías propuestas en bibliografía (Uyazán A.M. et al., 2004; Huang H. et al., 2008).

Tradicionalmente se utiliza la destilación, que es eficaz cuando se trabaja en el intervalo de concentraciones del 10% al 85%. La principal desventaja es la presencia de un azeótropo en la mezcla etanol y agua (95,6% w/w). Este problema se puede solucionar eliminando el azeótropo trabajando a menor presión (destilación a vacío), añadiendo un agente que forme un azeótropo ternario que modifique los coeficientes de actividad de las mezclas (destilación azeotrópica) o añadiendo un agente de alto punto de ebullición de forma que modifique las volatilidades relativas de los componentes (destilación extractiva).

Como principales alternativas a la destilación destacan la adsorción y la separación por membranas. La adsorción es un proceso al que no afecta la existencia del azeótropo y permite llevar a cabo la separación de una forma energéticamente eficiente. Hoy en día se trabaja en la búsqueda de nuevos adsorbentes que sean selectivos para la retención del etanol y de fácil regeneración (Hashi M. et al., 2010a).

2.3. Procesos de separación de mezclas etanol-agua

2.3.1. Destilación

La destilación común es el método más utilizado para la separación de compuestos que presentan volatilidades o puntos de ebullición no similares. La mezcla etanol-agua presenta un azeótropo que hace que la destilación atmosférica no sea adecuada para separar ambos compuestos (al menos por encima de la composición del azeótropo). Como alternativa se puede llevar a cabo la destilación a vacío, pero ésta incrementa el coste de la operación. En la práctica, las mezclas etanol-agua que se obtienen tras el proceso fermentativo se concentran

en etanol por destilación de la mezcla hasta un 92% w/w en etanol (Huang H. et al., 2008), para posteriormente deshidratarla utilizando otras tecnologías más adecuadas desde el punto de vista técnico y económico.

Destilación azeotrópica

La destilación azeotrópica implica la adición de un tercer componente volátil a la mezcla. Éste forma un azeótropo ternario con los otros dos compuestos de la mezcla de forma que se modifican las volatilidades relativas alterando los coeficientes de actividad.

Este tipo de proceso se lleva a cabo en dos columnas de destilación, la primera (etapa de deshidratación) consiste en una destilación convencional para concentrar la corriente en etanol. Por cola sale una corriente concentrada en etanol ($> 99\%w/w$), mientras que por cabeza se recupera la mayor parte del agua y del agente de arrastre con muy poco etanol. Esta corriente se separa en dos fases en un decantador en el que se obtiene una fase etanol-agente de arrastre (fase orgánica), que se recircula a la columna de deshidratación y, otra de agua-agente de arrastre (fase acuosa) que pasará a la segunda columna de destilación (etapa de arrastre).

El agente de arrastre utilizado más comúnmente es benceno, aunque está siendo sustituido por ciclohexano debido a sus efectos cancerígenos. Sin embargo, éste presenta, en cambio, una alta inflamabilidad. El proceso en global conlleva un coste elevado desde el punto de vista energético y de seguridad, por lo que esta opción es la menos utilizada para la separación y purificación de mezclas etanol-agua.

Destilación extractiva

De la misma forma que ocurre en la destilación azeotrópica, en este proceso se adiciona a la mezcla etanol-agua un tercer compuesto que modifica las volatilidades relativas de los compuestos a separar. El disolvente que se añade debe ser muy poco volátil, no formar azeótropos con los compuestos presentes en la mezcla y poseer un alto punto de ebullición, además de baja viscosidad, toxicidad y coste. Para la separación de mezclas etanol-agua por destilación extractiva se han utilizado disolventes líquidos como glicoles, aminas y parafinas, también sales disueltas como acetato de potasio, de sodio y cloruro de calcio, además de líquidos iónicos (ILs) y polímeros hiperramificados (HBPs). Los líquidos iónicos son muy interesantes ya que reúnen las propiedades de los disolventes orgánicos y las sales, como fácil manejo, buena estabilidad química y térmica, alta eficacia y fácil regeneración debido a su

bajo punto de ebullición (Ramírez-Corona N. et al., 2015). Los polímeros hiperramificados también representan una alternativa a tener en cuenta. En el estudio realizado por Seiler M. (Seiler M. et al., 2004), el consumo energético en la destilación extractiva de mezclas etanol-agua usando como agente de separación poliglicerol PG (polímero hiperramificado) fue aproximadamente un 20% inferior al obtenido usando 1,2 etanodiol.

2.3.2. Membranas

Pervaporación

La pervaporación es un proceso de separación con membranas que consiste en la evaporación selectiva de un componente de una alimentación líquida al poner ésta en contacto con una membrana densa (no porosa) y más permeable a alguno de los constituyentes del líquido de alimentación. La membrana separa la fase líquida (alimentación) de la fase vapor (permeado). El líquido que se alimenta entra en contacto directo con un lado de la membrana y el producto que permea se retira en forma de vapor en el otro lado de la membrana. La fuerza impulsora del proceso está constituida por la diferencia de presión parcial entre el permeado y la presión de saturación del vapor. Se trata de un proceso más eficaz que la destilación en algunas separaciones al no depender del equilibrio químico.

La selectividad de la pervaporación depende de la absorción selectiva dentro de la membrana y su difusión a través de ella. Los esfuerzos están actualmente dirigidos a la selección de los mejores materiales para la preparación de las membranas, siendo las principales propiedades que deben cumplir un alto flujo de permeación o infiltración y un alto factor de separación. Éstas pueden ser hidrofílicas o hidrofóbicas, siendo la mayor parte de las existentes en el mercado hidrofílicas o permeables al agua debido a su menor tamaño molecular. Según los materiales utilizados para su fabricación se distinguen membranas inorgánicas, poliméricas y compuestas.

Las membranas inorgánicas son mecánica y térmicamente muy estables. Como ejemplos destacan las de sílice y las de zeolita NaA (Kondo M. et al., 1997; Sommer S. y Melin T., 2000; Guo S. et al., 2011). Las membranas poliméricas son las más comunes y para procesos de pervaporación se prefieren las de naturaleza densa aunque cuando se humedecen, se hinchan y su estructura se ve alterada. La introducción del disolvente en la estructura de la membrana aumenta la permeabilidad, pero disminuye la selectividad de la misma. Como ejemplos destacan las membranas de celulosa acetato butirato (Wu W.S. et al., 1993), las de polidimetilsiloxano (PDMS) (O'Brien D.J. y Craig J.C., 1996) y las aromáticas de

polieterimida (Qariouh H. et al., 1999). Las membranas compuestas combinan las ventajas de las anteriores, lo que permite que se obtengan altas relaciones calidad-coste. De entre las distintas combinaciones, destacan las de poliestirenosulfonato/alumina (Chen W.J et al., 1997), las de zeolita KA/polivinilalcohol (PVA) (Huang Z. et al., 2006) y PVA/alginato de sodio (Dong Y.Q. et al., 2006).

2.3.3. Adsorción

La adsorción como tecnología disponible para la separación y purificación de mezclas etanol-agua se lleva a cabo por adsorción selectiva del agua o del etanol. La adsorción selectiva del agua puede, a su vez, llevarse a cabo por adsorción del agua del caldo de fermentación (fase líquida) o por la adsorción selectiva del agua procedente de la corriente que se obtiene por cabeza en la destilación previa de la mezcla (fase vapor).

Los adsorbentes más utilizados en la adsorción del agua del caldo de fermentación son los hidrofílicos, como los tamices moleculares (García A.R., 2012), la gel de sílice, la alúmina activada, algunos tipos de zeolitas como la 3A, 4A y 5A (Carmo M.J. y Gubulin J.C., 2002; Al-Asheh S. et al., 2004; Adnadevic B. et al., 2008; Yamamoto T. et al., 2012), y otros materiales de origen biológico (*bio-based materials*). Los materiales de origen biológico se dividen en materiales de alto contenido en almidón (harina de maíz, mazorcas de maíz o paja de trigo) (Carmo M.J. et al., 2004) y materiales de alto contenido en celulosa (bagazo, astillas de madera, celulosa o hemicelulosa). De todos los adsorbentes de origen biológico, el que presenta mejores resultados es la sémola de maíz (polenta) (Berry K.E. y Ladisch M.R., 2001).

La adsorción del agua de la corriente en fase vapor de la fracción que se obtiene por cabeza en la destilación de la mezcla de fermentación consume menos energía que una nueva destilación de la misma. En cuanto a los adsorbentes utilizados para este proceso, las zeolitas (muy selectivas hacia el agua) llevan asociado un mayor consumo de energía que los adsorbentes de origen biológico. Estos son menos selectivos hacia el agua, pero la temperatura de regeneración que requieren es inferior, lo que implica un menor consumo energético.

Otra forma de llevar a cabo la separación y purificación de mezclas etanol-agua es mediante la adsorción selectiva del etanol, de esta forma la cantidad de adsorbente necesaria es menor, lo que reduce el coste asociado a la desorción y regeneración del mismo. En este caso los adsorbentes utilizados son de naturaleza hidrofóbica, siendo los carbones activados

(Walsh P.K. et al., 1983; Hashi M. et al., 2010a y 2010b), la silicalita (Farhadpour F.A. y Bono A., 1996a;) y zeolitas como la ZSM-5 (Falamaki C. et al., 2001) los más empleados.

2.4. Adsorción: Fundamentos teóricos

La adsorción es una operación de separación cuyo fundamento es la transferencia de materia de unos o varios compuestos presentes en una mezcla líquida o gaseosa hacia la superficie de un sólido. El sólido se denomina “adsorbente”; las moléculas cuando se encuentran en la fase fluida, “adsorbibles”; y, finalmente, cuando están adsorbidas en la superficie del sólido, “adsorbatos”.

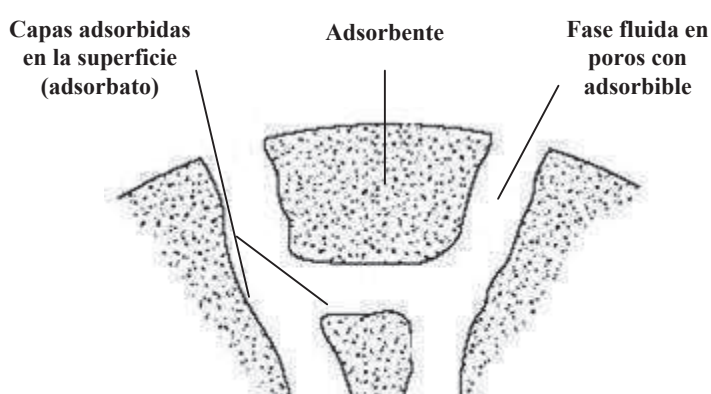


Figura 2.2 Estructura de un adsorbente tipo

La adsorción se produce debido a las fuerzas de atracción entre las moléculas de fluido y la superficie sólida. Se diferencian dos mecanismos de adsorción según la naturaleza de las fuerzas de interacción: la adsorción física o fisisorción y la adsorción química o quimisorción. En la Tabla 2.3, se recogen las principales características de los dos tipos.

Tabla 2.3 Características de los procesos de adsorción

ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
No específica	Específica
Formación de monocapa o multicapa	Formación de monocapa
Baja entalpía de adsorción	Elevada entalpía de adsorción
Exotérmica - No activada	Exotérmica - Activada
Rápida	Lenta
Importante a bajas temperaturas	Importante en un intervalo amplio de temperaturas
Reversible	No reversible
No se produce modificación de las moléculas	Se produce modificación de las moléculas

La principal diferencia entre ambas es la fortaleza de la interacción que se produce entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción física presenta interacciones débiles, tales como fuerzas de Van der Waals y/o electrostáticas, mientras que en la adsorción química las interacciones son más fuertes, como los enlaces covalentes.

La adsorción es un fenómeno dinámico, de forma que las moléculas de adsorbible están alrededor del adsorbente, adsorbiéndose y desorbiéndose constantemente hasta alcanzar un punto en el que el número de moléculas que se adsorben es el mismo que se desorben, llegando de esta forma, al equilibrio.

Adsorbentes

La adsorción se suele llevar a cabo en materiales porosos, de elevada superficie específica y volumen de poros, disponiendo así de una elevada capacidad de adsorción, debido a que la acumulación de adsorbato por unidad de superficie es muy pequeña.

La IUPAC distingue tres tipos de materiales según el diámetro de poro del mismo:

- Macroporosos: $d_{poro} > 50 \text{ nm}$
- Mesoporosos: $50 \text{ nm} > d_{poro} > 2 \text{ nm}$
- Microporosos: $d_{poro} < 2 \text{ nm}$

Las principales características que se deben tener en cuenta a la hora de seleccionar un material para su uso como adsorbente son: capacidad de adsorción, selectividad hacia determinados adsorbatos, facilidad de regeneración, cinética de adsorción, propiedades mecánicas y coste.

La capacidad de adsorción se define como la cantidad de adsorbato que puede retenerse en el adsorbente por unidad de masa. Su valor suele estar relacionado con la superficie específica, volumen de poros, así como con el tamaño de poro medio del material. De este parámetro depende en gran medida el coste de la operación, ya que determina tanto la cantidad de adsorbente necesaria como el volumen del equipo.

La selectividad es la relación entre la capacidad de adsorción de un componente y la correspondiente a otro en una mezcla dada y unas determinadas condiciones. De esta forma, la selectividad representa la manera más simple de descripción de un equilibrio multicomponente. Desde un punto de vista práctico, la selectividad relativa de un compuesto i respecto de otro j , S_{ij} , se define como el cociente de sus relaciones molares en las fases adsorbida y fluida:

$$S_{ij} = \frac{x_i/x_j}{y_i/y_j} \quad (\text{Ec.2.1})$$

donde x es la fracción molar en la fase adsorbida e y es la fracción molar en la fase fluida (i : componente i , j : componente j).

La regeneración de un adsorbente es fundamental ya que determina su vida útil. Consiste en mantener sus propiedades texturales y adsorbentes después de un número finito de ciclos de utilización. La regeneración de un adsorbente se puede llevar a cabo mediante la elución de un disolvente que tenga mayor afinidad que el adsorbente por el adsorbato, por aumento de temperatura con un gas inerte o por reducción de presión (sólo en fase gas). Es frecuente el uso de ciclos de presión y temperatura, integrando en un sistema continuo las etapas de adsorción y desorción. Aun así, la capacidad de adsorción de un adsorbente disminuye por factores como el tiempo de uso o el envenenamiento.

La cinética de la adsorción se relaciona directamente con la resistencia al transporte de materia y calor. Es fundamental para el control del tiempo de los ciclos en los procesos de adsorción en lecho fijo. En general, la velocidad del proceso de adsorción queda determinada por la difusión interna (dentro de las partículas de adsorbente). Para mejorar las propiedades difusionales se puede hacer uso de un tamaño de partícula inferior, pero esto conlleva un aumento de la pérdida de carga del sistema, lo que afecta notablemente al coste de operación.

Respecto a las propiedades mecánicas, un buen material adsorbente debe presentar una adecuada resistencia mecánica si se trabaja en un lecho fijo y, una buena resistencia a la abrasión en el caso de adsorbentes para lechos móviles, fluidizados o tanques agitados. Para ciertos adsorbentes resulta determinante el uso de un agente aglomerante que confiera estas propiedades a las partículas del adsorbente.

Los adsorbentes comerciales pueden tener un origen natural o sintético. Los más utilizados son los carbones activados, la gel de sílice, las zeolitas, los tamices moleculares de carbón, la alúmina activada y las resinas poliméricas. También son de interés los adsorbentes de nueva generación, como son los *Metal Organic Frameworks* (MOFs) (Furukawa H. et al., 2013; Zhang K., et al., 2013).

Adsorbentes selectivos hacia etanol

En los caldos de fermentación alcohólica el etanol es el componente minoritario en la mezcla a separar, por tanto, los adsorbentes selectivos hacia etanol presentan un mayor interés ya que es necesaria menos cantidad de adsorbente, lo que no sólo reduce el gasto en

adsorbente sino también el consumo de energía y de agentes de regeneración en la etapa de desorción y regeneración. A pesar de ello, la información recogida en bibliografía acerca de la aplicación de este tipo de adsorbentes para la recuperación de etanol de caldos de fermentación es bastante menor que la de adsorbentes hidrofílicos, debido a que en la práctica la separación de mezclas etanol-agua se lleva a cabo en dos etapas, primero una destilación atmosférica hasta alcanzar una concentración de etanol cercana a la del azeótropo y, posteriormente, una etapa de separación que permita la rotura del mismo sin que el consumo energético sea tan elevado como el que supondría llevarlo a cabo mediante sucesivas destilaciones.

Las primeras referencias del uso de adsorbentes selectivos hacia etanol (resinas poliméricas y tamices moleculares) pertenecen a los estudios de Pitt W.W. (Pitt W.W. et al., 1983). Algunos ejemplos de adsorbentes hidrofóbicos aptos para la separación de mezclas etanol-agua son los tamices moleculares de carbón, las resinas poliméricas y zeolitas con un elevado contenido en sílice, como la silicalita (Farhadpour F.A. y Bono A., 1996a; Oumi Y. et al., 2002). Además, se ha propuesto el empleo de carbones activados para la recuperación del etanol de caldos de fermentación (Hashi M. et al., 2010a y 2010b). En cuanto a los adsorbentes de última generación, destacan un subtipo de MOF denominados ZIFs (*Zeolitic Imidazolate Frameworks*). En los conocidos como ZIF-8 y ZIF-71, de elevada hidrofobicidad, el etanol se adsorbe selectivamente frente al agua (Lively R.P. et al., 2011; Zhang K. et al., 2013).

2.4.1. Equilibrio de adsorción

Ley de Henry

Las moléculas adsorbidas sobre la superficie de un sólido se pueden considerar una fase distinta del sólido y del fluido. Las leyes de la termodinámica rigen el equilibrio entre la superficie del sólido adsorbente y la fase fluida circundante. La adsorción física es un proceso exotérmico, que se ve favorecido a bajas temperaturas. Cuando la concentración (o presión) es lo suficientemente baja, la relación de equilibrio tiende a una forma lineal (Ley de Henry):

$$q_i = K_c c_i \quad \text{o} \quad q_i = K_p p_i \quad (\text{Ec.2.2})$$

donde q_i es la capacidad de adsorción del componente i en el adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$), K_c o K_p es la constante de Henry ($\text{m}_{\text{fluido}}^3 \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$ para líquidos o Pa^{-1} para gases) y c_i es la

concentración del componente i en fase líquida o presión parcial del componente i en fase gas ($\text{kg} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^{-3}$ para líquidos o Pa para gases).

La constante del equilibrio depende de la temperatura siguiendo la ecuación de Van't Hoff, de forma que disminuye al aumentar la temperatura:

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{\text{ADS}} / R T} \quad (\text{Ec.2.3})$$

donde K_0 es un factor preexponencial ($\text{m}_{\text{fluido}}^3 \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$); ΔH_{ADS} , la entalpía de adsorción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); R , la constante de los gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T , la temperatura (K).

Clasificación de las isothermas

Una de las formas más habituales de representación del equilibrio de adsorción es mediante la relación entre la cantidad adsorbida y la concentración, para un sistema líquido-sólido, o presión, en sistemas gas-sólido, a una temperatura dada. Esta relación se conoce como isoterma de adsorción para un determinado sistema adsorbato-adsorbente. Las isothermas de adsorción que se emplean en la caracterización de la estructura porosa de materiales, se pueden clasificar atendiendo a cinco tipos, de acuerdo a la clasificación propuesta por Brunauer S. (Brunauer S. et al., 1940) y que es la recomendada por la IUPAC (Figura 2.3).

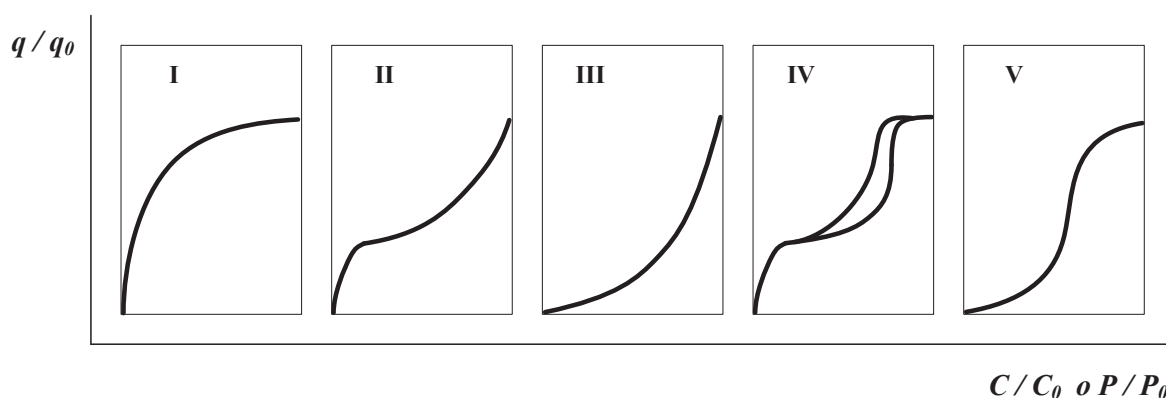


Figura 2.3 Clasificación de la IUPAC para las isothermas de adsorción

La isoterma de tipo I corresponde a una adsorción en monocapa que se puede representar con la isoterma de Langmuir I. (Langmuir I., 1918). Se caracteriza porque la cantidad adsorbida se aproxima a un valor constante al aumentar la presión parcial o concentración del adsorbato. Las isothermas de este tipo corresponden normalmente a sólidos microporosos.

La isoterma de tipo II es la isoterma BET (Brunauer S. et al., 1938) que suelen presentar los sólidos macroporosos. Representa una adsorción en monocapa a bajas concentraciones o

presiones. Si se incrementa la concentración o presión se observa una adsorción en multicapa seguida de una condensación capilar.

La isoterma de tipo III se presenta en sólidos macroporosos cuando existe poca afinidad entre el adsorbato y el adsorbente. Por tanto, al ser las interacciones adsorbato-adsorbente menores que las adsorbato-adsorbato, no se observa el efecto de un campo de fuerzas a bajas presiones relativas.

La isoterma de tipo IV presenta un ciclo de histéresis, el cual se asocia con la condensación capilar propia de la adsorción/desorción en sólidos mesoporos, y un valor límite en la cantidad adsorbida a presiones altas. La parte inicial de la isoterma se atribuye a la adsorción en monocapa, puesto que coincide con la primera región de la isoterma de tipo II. Este tipo de isoterma se presenta en los materiales adsorbentes mesoporosos.

La isoterma de tipo V se observa cuando los efectos de atracción entre moléculas son importantes.

Desde el punto de vista práctico, se pueden agrupar en tres tipos de isothermas (Manes M. y Hofer L.J.E., 1969): favorable, lineal y desfavorable.

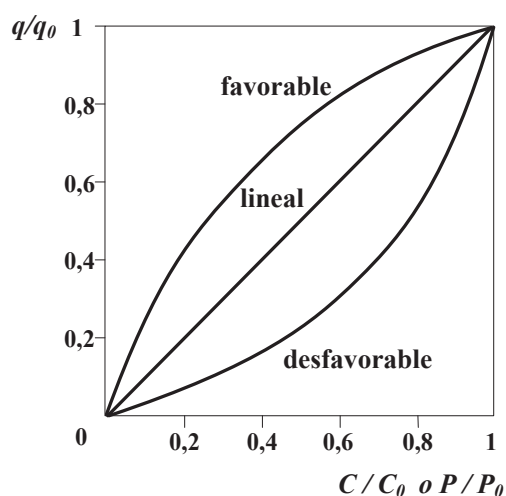


Figura 2.4 Tipos de isothermas de adsorción según el equilibrio

Las isothermas favorables representan procesos en los que la concentración en la fase adsorbida es mayor que en la fase fluida, lo cual es una ventaja para la etapa de adsorción porque la forma del frente de concentración que avanza a lo largo del lecho es brusca, en forma de escalón, lo que permite un mayor aprovechamiento de la capacidad de adsorción del adsorbente. Una isoterma favorable representa el equilibrio de adsorción en el que las interacciones adsorbente-adsorbato son más fuertes que las adsorbente-adsorbible. En cambio,

isotermas desfavorables representan el equilibrio de adsorción en el que las interacciones adsorbente-adsorbible son más fuertes y, proporcionan frentes de concentración dispersos lo que hace que el aprovechamiento de la capacidad de adsorción del adsorbente sea menor.

Las isotermas clasificadas por Brunauer S. (Brunauer S. et al., 1940) como tipo I, II y IV representan un equilibrio favorable, por el contrario, las isotermas tipo III y V representan un equilibrio desfavorable.

2.4.2. Modelos para describir el equilibrio de adsorción

Hay una gran variedad de modelos que se han propuesto para describir el equilibrio de adsorción de un componente. Existen modelos teóricos y empíricos entre los que destacan los siguientes:

Modelo de Langmuir

Este modelo fue el primero en proponerse (Langmuir I., 1918). Asume las siguientes hipótesis:

- i) el proceso de adsorción tiene lugar en monocapa.
- ii) la superficie del adsorbente es energéticamente homogénea.
- iii) las moléculas se adsorben en sitios bien definidos, separados uno de otro una distancia suficiente como para no permitir la interacción entre las moléculas adsorbidas en sitios adyacentes.

El modelo de Langmuir representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y es de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisisorción. Los fundamentos de esta teoría se basan en la teoría cinética de los gases. Así, se supone que el adsorbente dispone de un número finito de sitios de adsorción, estando parte de ellos ocupados por moléculas de adsorbato y otra parte libres. Se considera que se ha alcanzado el equilibrio cuando las velocidades de adsorción y desorción se igualan.

La isoterma de Langmuir viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_i = \frac{q_s b_L c_i}{1 + b_L c_i} \quad (\text{Ec.2.4})$$

donde q_i es la capacidad de adsorción del componente i en el adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ADS); c_i , la concentración del componente i en el fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^{-3}$ para líquidos o Pa para gases); q_s , la capacidad de adsorción correspondiente a la saturación de la monocapa ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$) y b_L , la

constante de adsorción del modelo ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ o Pa^{-1}) que se relaciona con la temperatura mediante:

$$b_L = b_{L0} e^{-\Delta H_{ADS}/RT} \quad (\text{Ec.2.5})$$

donde b_{L0} es un factor preexponencial ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ o Pa^{-1}), ΔH_{ADS} es la entalpía de adsorción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R es la constante de los gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T , es la temperatura (K).

Modelo de Freundlich

Se trata de un modelo empírico (Freundlich H., 1926) que tiene en cuenta la heterogeneidad energética en la superficie del adsorbente. Esta ecuación fue la primera en aplicarse a sistemas sólido-líquido con resultados satisfactorios. La ecuación de Freundlich supone que la entalpía de adsorción varía de forma exponencial con el recubrimiento de la superficie y que existen fuerzas de interacción entre las moléculas de adsorbato.

La isoterma de Freundlich viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_i = b_F c_i^{1/n_F} \quad (\text{Ec.2.6})$$

donde q_i es la capacidad de adsorción del componente i en el adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ADS); c_i , la concentración del componente i en el fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^{-3}$ para líquidos o Pa para gases); b_F , la constante de adsorción del modelo ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ o Pa^{-1}) y n_F , un parámetro adimensional característico del modelo.

Presenta como limitación que no sigue la Ley de Henry a concentraciones bajas y no predice una capacidad de adsorción finita a elevadas concentraciones.

Modelo de Redlich-Peterson

El modelo de Redlich-Peterson es mucho más versátil que los modelos de Langmuir y Freundlich, pudiendo utilizarse no sólo en sistemas homogéneos, sino también heterogéneos. La isoterma de Redlich-Peterson combina propiedades de los modelos de Langmuir y Freundlich y, el mecanismo de adsorción en el que se basa es híbrido. La isoterma viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_i = \frac{K_R c_i}{1 + b_R c_i^{n_R}} \quad (\text{Ec.2.7})$$

donde q_i es la capacidad de adsorción del componente i en el adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$); c_i , la concentración del componente i en el fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}_{\text{fluido}}^{-3}$ para líquidos o Pa para gases); K_R , la

constante de adsorción del modelo ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ o Pa^{-1}); b_R , un parámetro característico del modelo ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ o Pa^{-1}) y n_R , un parámetro adimensional característico del modelo.

2.4.3. Cinética de adsorción

En el proceso de adsorción el adsorbible tiene que difundir desde el seno del fluido (líquido o gas) a través de los poros hasta los centros de adsorción. Se pueden distinguir tres etapas de resistencia al transporte en serie (Viegas R.M.C. et al., 2014):

1. Transporte de materia y transmisión de calor externa desde el fluido hasta la superficie externa del adsorbente (entrada del poro).
2. Transporte de materia y transmisión de calor interna desde la entrada del poro a la superficie interna del mismo.
3. Adsorción del adsorbato en los centros de adsorción.

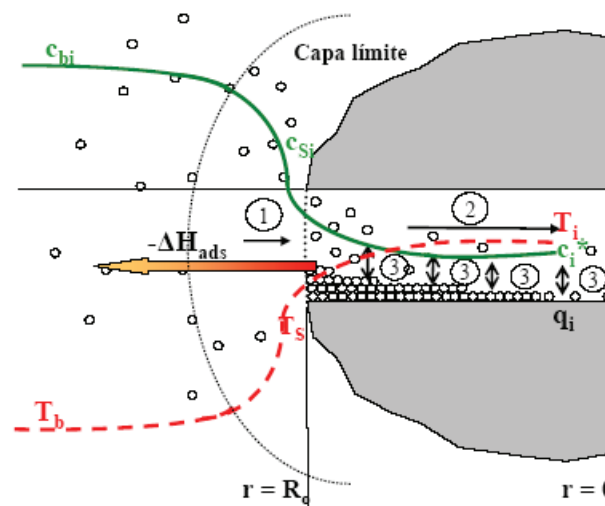


Figura 2.5 Cinética de adsorción en un adsorbente tipo

La tercera etapa, en el caso de ser una adsorción física, es muy rápida y, en teoría, se alcanza el equilibrio instantáneamente, reduciéndose la cinética a un problema difusional.

La capa límite es la región del flujo sobre la superficie del adsorbente en la que la variación de la concentración y la temperatura en la dirección normal a la superficie es significativa (Çengel Y.A., 2007).

Transporte de materia y transmisión de calor externa

En la primera etapa, el principal mecanismo responsable de la transferencia de materia es la difusión molecular, que se produce por la diferencia de concentración del adsorbible entre la fase fluida y la superficie externa del adsorbente (entrada del poro). El parámetro que permite establecer su influencia en un proceso de adsorción es el coeficiente de transferencia de materia externa k_i ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$):

$$n_i = \frac{dN_i}{dt} = k_i a_p (C_{Fi} - C_{Si}) \quad (\text{Ec.2.8})$$

donde n_i es la velocidad de transferencia de materia del componente i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$); N_i , la concentración transferida del componente i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); t , el tiempo (s); a_p , el área externa de partícula (m^2); C_{Fi} , la concentración del adsorbible en la fase fluida ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) y C_{Si} , la concentración del adsorbible en la superficie externa de la partícula ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Este parámetro se determina por ajuste de datos experimentales o por correlaciones en las que intervienen los números adimensionales de Re (Reynolds), Sh (Sherwood) y Sc (Schmidt).

El número de Reynolds representa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas y, permite distinguir el régimen de circulación del fluido (laminar o turbulento):

$$Re = \frac{\rho d_p u}{\mu} \quad (\text{Ec.2.9})$$

donde ρ es la densidad del fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), d_p es el diámetro de partícula (m), u es la velocidad del fluido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) y μ es la viscosidad del fluido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

El número de Sherwood representa la relación entre la transferencia de materia por convección y por difusión:

$$Sh = \frac{k_i d_p}{D_m} \quad (\text{Ec.2.10})$$

donde k_i es el coeficiente de transferencia de materia externa ($\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) y D_m es la difusión molecular ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

El número de Schmidt representa la relación entre la capa límite de velocidad y de concentración:

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (\text{Ec.2.11})$$

También se produce transmisión de calor externo, cuyo parámetro representativo es el coeficiente de transmisión de calor externo h_i ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$), de la misma forma que en el transporte de materia, el flujo de calor se produce por la diferencia de temperaturas entre el fluido y la superficie del adsorbente:

$$q = \frac{dQ}{dt} = h_i a_p (T_s - T_F) \quad (\text{Ec.2.12})$$

donde q es la velocidad de transmisión de calor (W); Q , el calor transferido (J); T_F , la temperatura de la fase fluida (K) y T_s , la temperatura de la superficie de la partícula (K). Este parámetro se determina por ajuste de datos experimentales o por correlaciones en las que intervienen los números adimensionales de Nu (Nusselt), Pr (Prandtl) y Re .

El número de Nusselt representa la relación entre la transmisión de calor por convección y por conducción:

$$Nu = \frac{h_i d_p}{k} \quad (\text{Ec.2.13})$$

donde h_i es el coeficiente de transmisión de calor externo ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) y k es la conductividad térmica del fluido ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

El número de Prandtl representa la relación entre la capa límite de velocidad y térmica:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k} \quad (\text{Ec.2.14})$$

donde c_p es el calor específico del fluido ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$).

Transporte de materia y transmisión de calor interna

La transferencia de materia en el interior de la partícula viene controlada por distintos mecanismos de transporte (difusión molecular, difusión de Knudsen, difusión superficial y flujo convectivo). Según la estructura del adsorbente y el intervalo de concentraciones en el que se trabaje, tendrá mayor o menor importancia uno u otro mecanismo. En la Tabla 2.4, se recogen las principales características de cada uno de ellos.

Tabla 2.4 Características de los principales mecanismos de difusión interna

Difusión molecular (D_m)	Difusión de Knudsen (D_K)
En poros grandes	Poros pequeños
Recorrido libre medio \ll diámetro poro	Recorrido libre medio \gg diámetro poro
Se describe mediante Ley de Fick	Dominan las colisiones entre las moléculas y las paredes de los poros
Dominan choques entre moléculas	Sólo en gases
Ej: adsorbentes macroporosos (resinas poliméricas)	Ej: adsorbentes meso y microporosos
Difusión superficial (D_s)	Flujo convectivo
Importante a concentraciones adsorbidas altas	Sólo si existe gradiente de presión a lo largo del recorrido
Dominado por la migración de las moléculas adsorbidas a zonas de concentración baja	Suele ser despreciable
Se da sobre todo en adsorbatos no polares	Ej: HPLC (<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>)

La difusión efectiva es el parámetro representativo del proceso y se determina según la contribución de cada uno de los mecanismos de forma individual:

$$D_e = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \left\{ \left[\frac{1}{\left(\frac{1}{D_m} \right) + \left(\frac{1}{D_K} \right)} \right] + D_s \frac{\rho_p}{\varepsilon_p} \right\} \quad (\text{Ec.2.15})$$

donde D_e es el parámetro que representa la difusión efectiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); ε_p , la porosidad del adsorbente; τ , la tortuosidad de los poros; D_m , la difusión molecular ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); D_K , la difusión de Knudsen ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); D_s , la difusión superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y ρ_p , la densidad del adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Habitualmente la transmisión de calor viene controlada por la transferencia externa ya que las partículas tienen elevadas conductividades térmicas y los gradientes de temperatura en los poros son insignificantes.

Modelos para describir la cinética de adsorción

Los parámetros característicos de los modelos matemáticos que describen la cinética del proceso de adsorción se obtienen del ajuste de los datos experimentales a los mismos. Los numerosos modelos propuestos en bibliografía se pueden clasificar en dos grandes grupos: los modelos de reacción y los de difusión (Qiu H. et al., 2009). Ambos suponen que ocurren una

serie de etapas en el transporte del soluto desde el seno del fluido a la superficie del adsorbente (Ho Y.S. y Mckay G., 1998). En primer lugar, la difusión externa desde el fluido hasta la superficie del adsorbente, seguida de la difusión interna en el volumen de poros del adsorbente hasta llegar a los centros de adsorción y, por último, la unión del soluto a los centros de adsorción (Figura 2.6). Los modelos de difusión consideran que esta última etapa ocurre muy rápidamente y, por tanto, no es limitante, de ahí que no la tengan en cuenta. En cambio, los modelos de reacción sí la tienen en cuenta y consideran que la velocidad global de adsorción está controlada por la unión del soluto a los centros activos, siendo poco realista si el mecanismo de adsorción es la fisisorción.

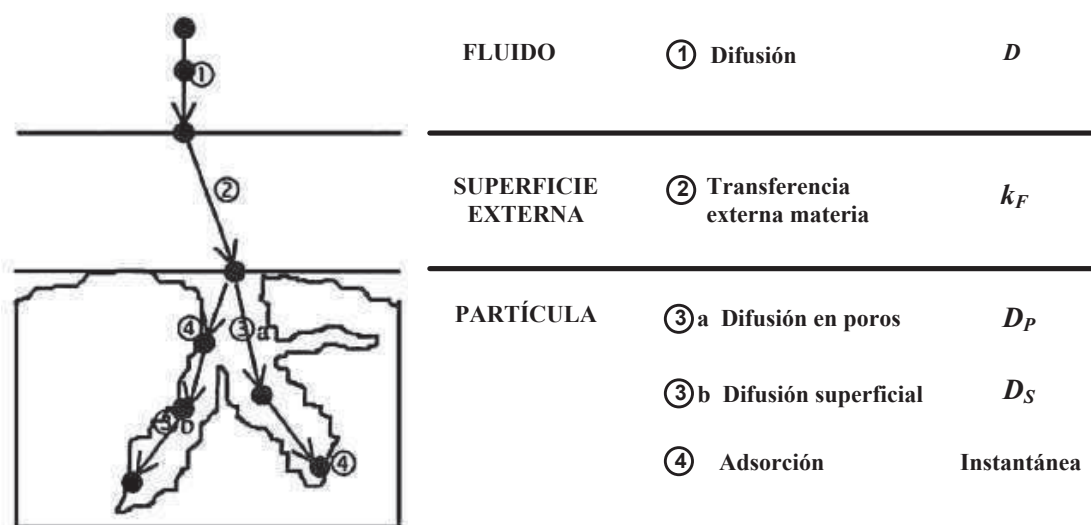


Figura 2.6 Mecanismos de difusión involucrados en el proceso de adsorción (Viegas R.M.C. et al., 2014)

En bibliografía se han descrito diversos modelos de difusión (Marczewski A.W. et al., 2013) aunque en este trabajo únicamente se van a emplear o considerar el modelo de difusión de superficie homogénea (*Homogeneous Surface Diffusion Model*, a partir de ahora HSDM) y el modelo bidisperso (*Bidispersed Model*, a partir de ahora BM), ya que son aquellos cuyas suposiciones y consideraciones mejor se ajustan a la estructura porosa de la mayoría de los sólidos adsorbentes.

El modelo de difusión de superficie homogénea (HSDM) considera que la partícula de adsorbente presenta una estructura homogénea en la que el mecanismo de transporte principal es la difusión superficial, no teniendo importancia la resistencia a la transferencia de materia en los poros (Baup S. et al., 2000). También se puede considerar que la partícula de adsorbente es densa y que la difusión ocurre a través de la matriz del sólido adsorbente.

El modelo bidisperso (BM) considera la partícula adsorbente como un aglomerado de micropartículas de igual tamaño, entre las que existe una región porosa. Supone que existen poros grandes (macroporos) a los que las moléculas de soluto han de acceder para, a continuación, adsorberse en otros de menor tamaño donde se encuentran los centros activos (microporos). En este caso, tanto la transferencia de materia en los macroporos como en los microporos son importantes, no existiendo un mecanismo controlante único (Silva V. y Rodrigues A.E., 1999).

2.4.4. Dinámica de la adsorción en lecho fijo

Industrialmente, el modo de contacto más habitual entre las fases fluida y adsorbente es en lecho fijo, por lo que es conveniente hacer una breve descripción de la dinámica del mismo.

Durante el proceso de adsorción se forma un perfil de concentración en el interior del lecho (z) que avanza a una determinada velocidad (u). Se distinguen las siguientes etapas (Figura 2.7):

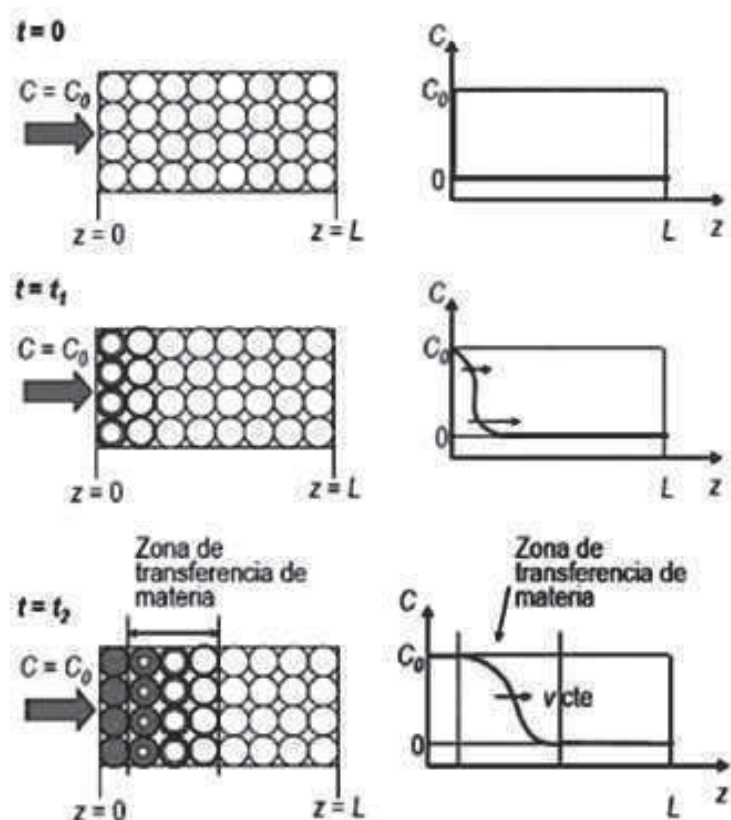


Figura 2.7 Desarrollo del perfil de concentración (cont.)

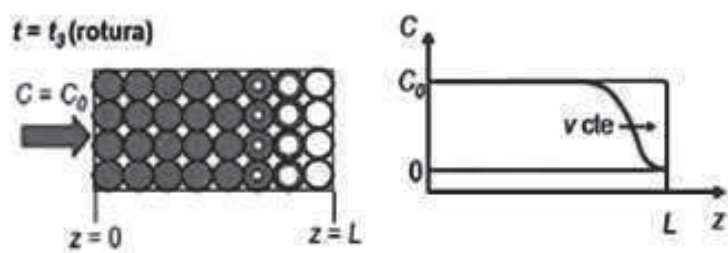


Figura 2.7 Desarrollo del perfil de concentración

En el instante inicial ($t=0$) el lecho se encuentra limpio, libre de adsorbato, y se comienza a alimentar una corriente de una determinada concentración (C_0).

Con el tiempo ($t=t_1$) el adsorbible comienza a difundir hacia el interior de las partículas con las que entra en contacto. Debido a la resistencia a la transferencia de materia, el perfil de concentración no es en forma de escalón, sino que existe una zona en la que la concentración disminuye gradualmente desde la concentración inicial a cero. Esta zona se conoce como zona de transferencia de materia (ZTM) y tendrá un tamaño mayor o menor en función de la resistencia al transporte de materia.

La saturación del adsorbente situado al comienzo del lecho se produce cuando la concentración adsorbida alcanza el equilibrio con la concentración de la corriente con que se alimenta el lecho ($t=t_2$). El adsorbente que se encuentra a continuación está parcialmente saturado dentro de la zona de transferencia de materia y, tras esta zona se encuentra el adsorbente limpio que aún no ha entrado en contacto con el adsorbible.

Cuando la zona de transferencia de materia alcanza la salida del lecho ($t=t_3$), prácticamente todo el lecho se encuentra saturado y comienza a salir adsorbible del lecho (rotura del lecho), a este tiempo se le conoce como “tiempo de rotura”.

Cuando la concentración de la corriente de salida del lecho ($z=L$) alcanza el valor de la corriente alimentada se alcanza la saturación completa del lecho.

La forma más común de representar este perfil de concentraciones es la representación gráfica de la evolución de la concentración a la salida del lecho con el tiempo, lo que se conoce como “curva de rotura” (Figura 2.8).

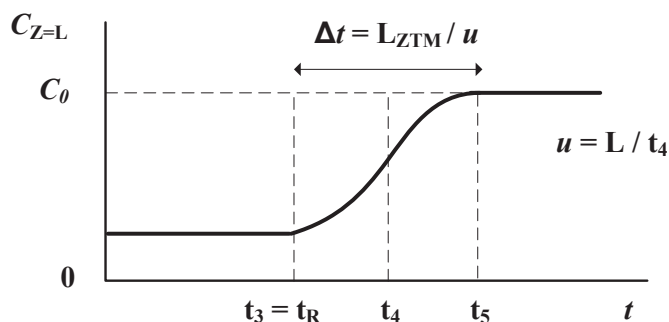


Figura 2.8 Curva de rotura

La longitud de la zona de transferencia de materia (L_{ZTM}) conviene que sea lo menor posible, ya que así se consigue un mayor aprovechamiento de la capacidad del lecho. La longitud de la zona de transferencia de materia depende de los siguientes factores:

- Isoterma: con una isoterma favorable la longitud de la zona de transferencia de materia es constante y avanza por el lecho a velocidad constante. Si la isoterma es desfavorable la longitud aumenta conforme el perfil de concentración avanza por el lecho.
- Resistencia a la transferencia de materia: cuanto mayor sea ésta, mayor será la longitud de la zona de transferencia de materia ya que las moléculas adsorbibles tardarán más tiempo en alcanzar los centros de adsorción.
- Dispersión axial: cuanto mayor sea mayor será también la longitud de la zona de transferencia de materia debido a la mayor mezcla en el fluido intersticial a lo largo de la dirección axial.

Teoría de movimiento del soluto

La teoría del movimiento del soluto permite explicar de forma relativamente sencilla el efecto de la forma de la isoterma (favorable o desfavorable) sobre la zona de transferencia de materia en un lecho de adsorción. Cuando un soluto circula a través de un lecho de partículas de adsorbente puede hacerlo formando parte de la fase fluida (volumen de huecos), del fluido que se encuentra retenido en los poros de las partículas de adsorbente (volumen de poros) o estar adsorbido en la partícula. Los únicos solutos que se mueven a lo largo del lecho de adsorbente son aquellos que se encuentran en la fase fluida. Se considera una porción infinitesimal de lecho, dz , en la que se produce un incremento en la masa de soluto (Figura 2.9). En esa porción, el incremento de la cantidad de soluto se debe distribuir provocando un cambio de concentración en el fluido, dc , y a su vez un cambio en la cantidad de soluto adsorbido, dq .

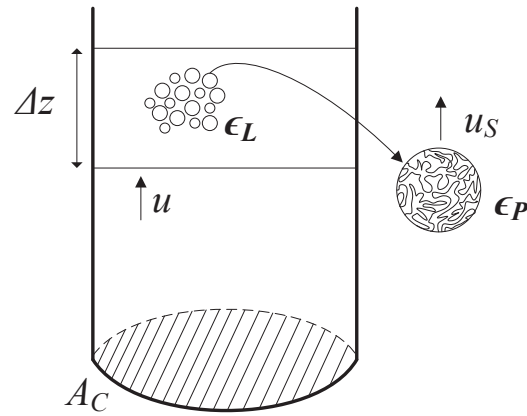


Figura 2.9 Lecho de adsorción

El fluido se mueve a lo largo del lecho con una velocidad u , de forma que la velocidad del soluto en el lecho (u_s) será proporcional a la cantidad de soluto en la fase móvil. La velocidad del soluto en el lecho se puede expresar de la siguiente forma (ecuación 2.16):

$$u_s = u \left(\frac{\text{solute en fase móvil}}{\text{solute en lecho}} \right) = u \left(\frac{\text{solute en fase móvil}}{\text{solute (fase móvil + vol. poros + partícula)}} \right)$$

$$u_s = \frac{u}{1 + \left[\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right] \varepsilon_P K_d + \left[\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right] \left[(1 - \varepsilon_P) \rho_P \left(\frac{dq}{dc} \right) \right]} \quad (\text{Ec.2.16})$$

donde u es la velocidad del fluido ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); ε_L , la porosidad del lecho, ε_P , la porosidad de la partícula; K_d , la fracción del volumen de poros donde puede penetrar una molécula (cuando las moléculas son pequeñas, K_d se aproxima a la unidad, mientras que cuando son grandes se aproxima a cero); ρ_P , la densidad del adsorbente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) y dq/dc , la pendiente de la isoterma de adsorción.

Además de un cambio en la concentración del soluto en el fluido (dc) se puede producir un cambio en la temperatura. Este cambio afecta a la adsorción del soluto, ya que un aumento de la temperatura provoca una desorción del soluto. La velocidad a la que la temperatura cambia en el lecho (u_{TH}), se determina con la ecuación 2.17 (para un lecho adiabático):

$$u_{TH} = u \left(\frac{\text{energía en fase móvil}}{\text{energía en lecho}} \right) = u \left(\frac{\text{energía en fase móvil}}{\text{energía (fase móvil + vol. poros + partícula)}} \right)$$

$$u_{TH} = \frac{u}{1 + \left[\frac{1 - \varepsilon_L}{\varepsilon_L} \right] \varepsilon_P + \left[(1 - \varepsilon_L) (1 - \varepsilon_P) c_{p,s} \rho_P + \frac{W}{A_C} c_{p,w} \right] / \left[\varepsilon_P \rho_P c_{p,f} \right]} \quad (\text{Ec.2.17})$$

donde W es la masa de adsorbente (kg); $c_{p,s}$, la capacidad calorífica del sólido ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$); $c_{p,w}$, la capacidad calorífica de la pared ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ m}^{-1}\text{ K}^{-1}$); $c_{p,f}$, la capacidad calorífica del fluido ($\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ K}^{-1}$) y A_C , el área del adsorbedor.

La velocidad de movimiento del soluto depende, como se recoge en la ecuación 2.16, de la isoterma de adsorción. Si la isoterma es lineal (el término dq/dc es constante), un cambio en la concentración del soluto no afecta a la velocidad. En cambio, si la isoterma no es lineal, el término dq/dc no es constante, siendo función de la concentración.

La forma más sencilla de entender cómo tiene lugar el movimiento del soluto es gráficamente mediante un gráfico de distancia axial, z , frente al tiempo, t . La media de las moléculas de soluto se mueve a una velocidad u_s , que se representa como una línea recta de pendiente u_s .

Cuando en el lecho se produce un cambio en la concentración del soluto alimentado de forma que la concentración alimentada es menor ($C_L < C_H$), se provoca una onda difusa. Los planos que avanzan por delante de la zona de transferencia de materia tienen mayor velocidad (dq/dc es menor en la ecuación 2.16) que los que se mueven por detrás con menor concentración. Esto provoca una dispersión de las moléculas de soluto, ya que la velocidad de movimiento del soluto disminuye. Gráficamente, se aprecia una disminución gradual de la concentración. A este tipo de patrón de movimiento se le denomina “patrón proporcional” (Figura 2.10).

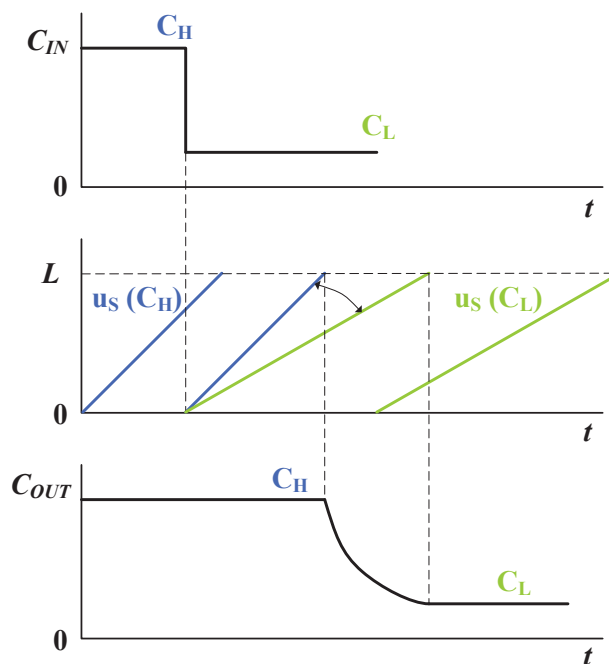


Figura 2.10 Movimiento del soluto para un cambio de concentración en el que se forma una onda difusa

En cambio, cuando en el lecho se produce un cambio en la concentración, alimentándose una disolución más concentrada ($C_H > C_L$), se provoca una onda de choque. La velocidad de avance de las moléculas aumentará de forma que las ondas de velocidad se solaparán, observándose un cambio brusco en la concentración (Figura 2.11).

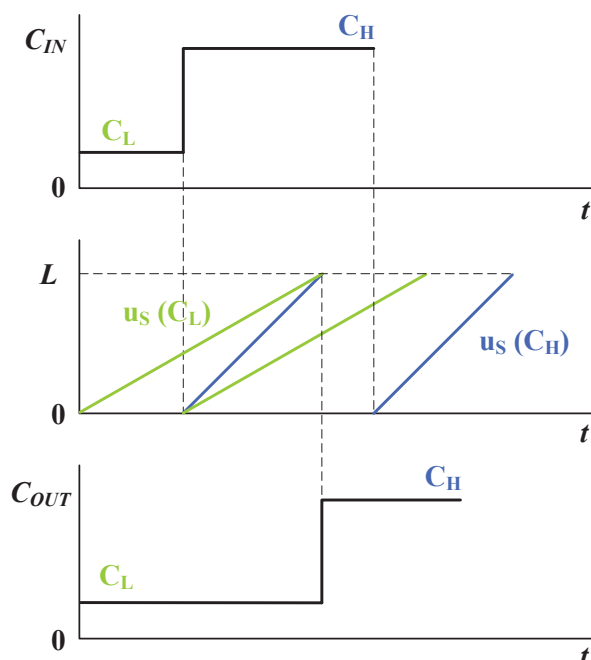


Figura 2.11 Movimiento del soluto para un cambio de concentración en el que se forma una onda de choque

En realidad, las ondas de choque se dispersan debido a la transferencia de materia y la dispersión axial de las moléculas (desviación de la idealidad). Sin embargo, los efectos de esta dispersión son menores debido a la tendencia a formar la onda de choque. A este tipo de patrón de movimiento se le denomina “patrón constante” y, se caracteriza por una forma constante de la onda en su movimiento a través del lecho.

Un procedimiento usado comúnmente para el diseño de las columnas de adsorción a partir de datos experimentales utiliza esta teoría de patrón constante. Lo que realmente se mide es la curva de rotura cuando se produce un cambio en la concentración alimentada. En la Figura 2.12a, todas las curvas de rotura tienen la misma forma independientemente de la longitud del lecho. Esto se debe al comportamiento de patrón constante. En cambio, en la Figura 2.12b, el comportamiento es tipo patrón proporcional, lo que hace que las curvas de rotura se dispersen a medida que la longitud del lecho aumenta.

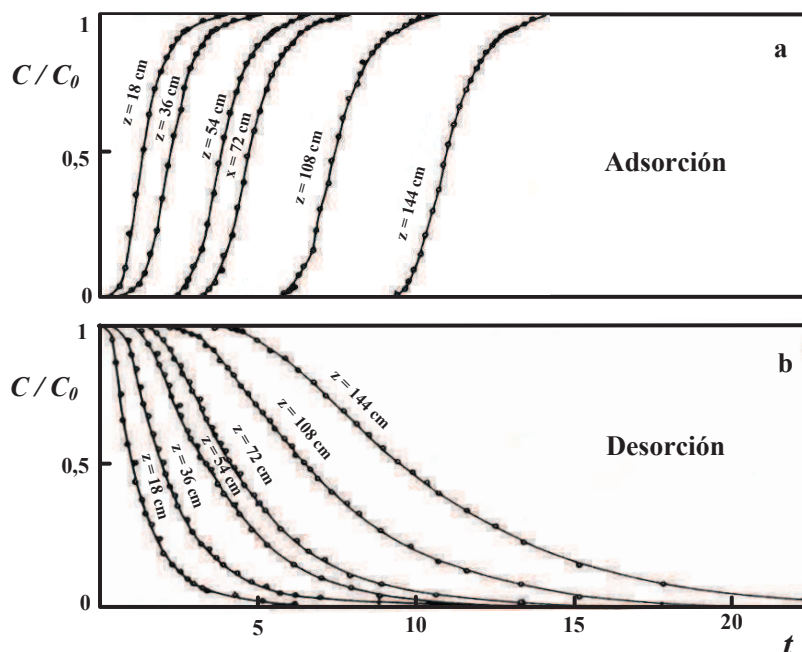


Figura 2.12 Curvas de rotura para comportamiento de patrón constante (a) y proporcional (b) a distintas longitudes de lecho (adaptado de Wankat R.T., 1996)

Para un comportamiento de patrón constante, la longitud de la zona de transferencia de materia es constante independientemente de la longitud del lecho. Se suele fijar la longitud entre las concentraciones del 5% y 95% de la alimentada. El comportamiento de patrón constante ocurre cuando se combinan la dispersión y la onda de choque y, una vez alcanzada la condición (la onda de choque alcanza a las anteriores) la velocidad de movimiento del soluto es constante y, al no cambiar la forma de la curva de rotura, todas las partes de la onda se mueven a la misma velocidad.

2.5. Procesos de separación por adsorción

Los procesos de separación por adsorción a gran escala se dividen en dos grandes grupos: sistemas discontinuos cíclicos, en los que el lecho fijo se satura y se regenera de manera cíclica y, los sistemas de flujo continuo que implican un contacto entre el alimento y el adsorbente en contracorriente.

2.5.1. Sistemas discontinuos cíclicos

Generalmente el adsorbato es el producto de mayor valor en un proceso de separación por adsorción y la recuperación del mismo con elevada pureza es esencial. Sin embargo, la recuperación del adsorbente también es importante y, por tanto, la regeneración del lecho adsorbente es una etapa crítica. Las condiciones más favorables para el desarrollo de la etapa

de adsorción suelen ser las menos favorables para llevar a cabo la etapa de desorción, por lo que hay que variar las condiciones para que ésta se produzca. Existen diferentes alternativas que a continuación se detallan:

- Desorción por cambio de temperatura o TSA

Recibe su nombre por las siglas en inglés de *Temperature Swing Adsorption*. La desorción del lecho adsorbente se lleva a cabo por un aumento de temperatura con una corriente de gas de modo que se invierte el equilibrio y se puede recuperar el adsorbato (Ruthven D.M. y Ching C.B., 1989). El tiempo requerido para estos procesos es elevado, no sólo por el tiempo de regeneración, sino por el tiempo de enfriamiento del lecho para adecuarlo a la temperatura óptima para la etapa de adsorción en el siguiente ciclo. Sircar S. y Rao M.B. aplicaron este proceso para la separación de mezclas líquidas de puntos de ebullición similares o con azeótropos (Sircar S. y Rao M.B., 1992a).

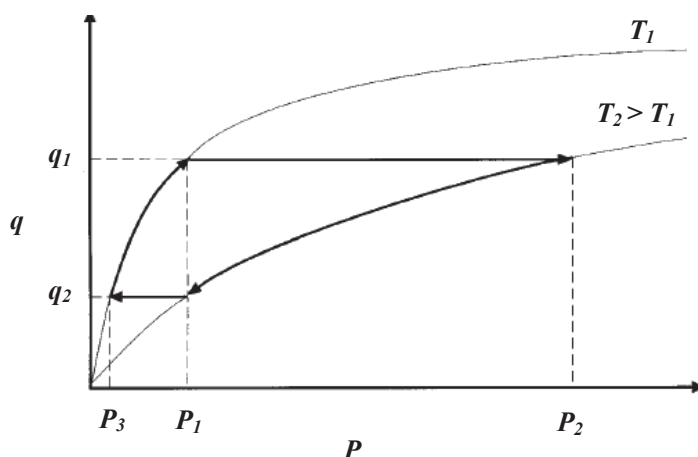


Figura 2.13 Desorción por cambio de temperatura (LeVan M.D y Carta G., 2008)

- Desorción por cambio de presión o PSA

La desorción por medio de la oscilación o cambio de presión PSA, por sus siglas en inglés *Pressure Swing Adsorption*, consiste en un ciclo de regeneración del adsorbente que se lleva a cabo a una presión inferior a la de adsorción, seguido de una etapa de purga con una pequeña fracción de producto. Debido al elevado empaquetamiento de los lechos, el vacío que se debe realizar es elevado. Además, el sistema de control del cambio de presión debe ser muy preciso, lo que incrementa considerablemente el coste. Otro factor que incrementa el coste, con respecto a los procesos TSA, es la energía mecánica requerida. Normalmente los costes asociados a energía mecánica son superiores que a energía calorífica (Ruthven D.M., 1984). Destaca, a su favor, que presenta menores tiempos de regeneración.

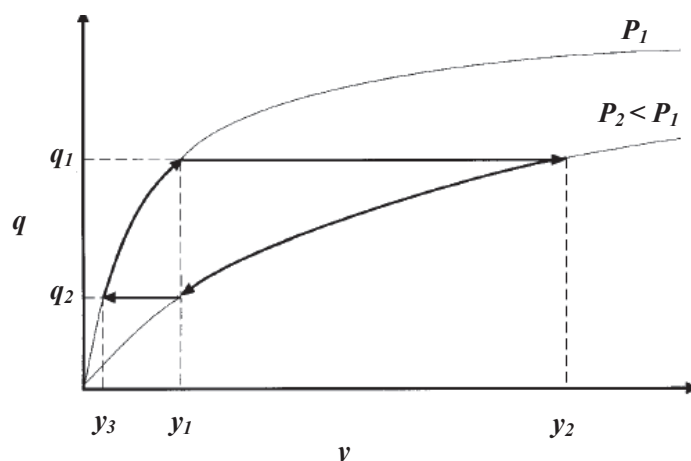


Figura 2.14 Desorción por cambio de presión (LeVan M.D y Carta G., 2008)

- Desorción por purga con gas inerte

Este tipo de sistema consiste en la desorción del adsorbato por el paso de un gas no adsorbible a través del lecho. La presencia de éste provoca una disminución de la presión parcial o concentración del adsorbato alrededor de las partículas lo que da lugar a su desorción. Este método se usa principalmente cuando las especies se adsorben débilmente, ya que lo contrario implica una cantidad de purga elevada. La eficacia del proceso mejora si se acompaña de una reducción de presión o aumento de temperatura.

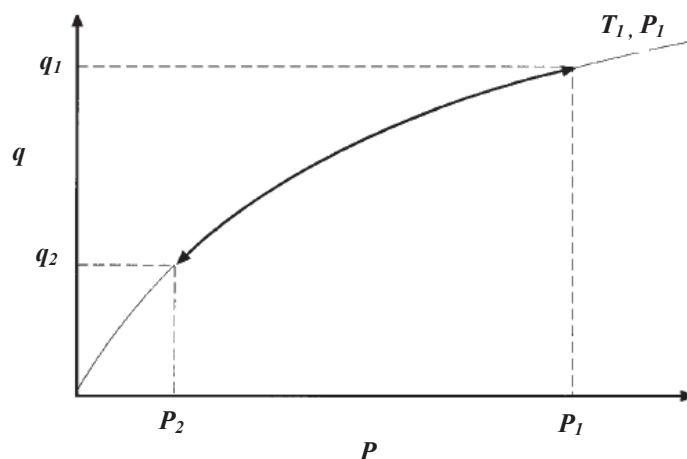


Figura 2.15 Desorción por purga con gas inerte (LeVan M.D y Carta G., 2008)

- Desorción por desplazamiento

Este tipo de sistema es muy similar al anterior sólo que el fluido empleado para desplazar al adsorbato se adsorbe tan fuertemente como éste. Una vez finalizada la desorción del adsorbato se procederá a una nueva etapa de adsorción, enriqueciéndose la corriente de salida en el agente desorbente, lo que hace necesaria la recuperación de ambas corrientes, extracto y refinado.

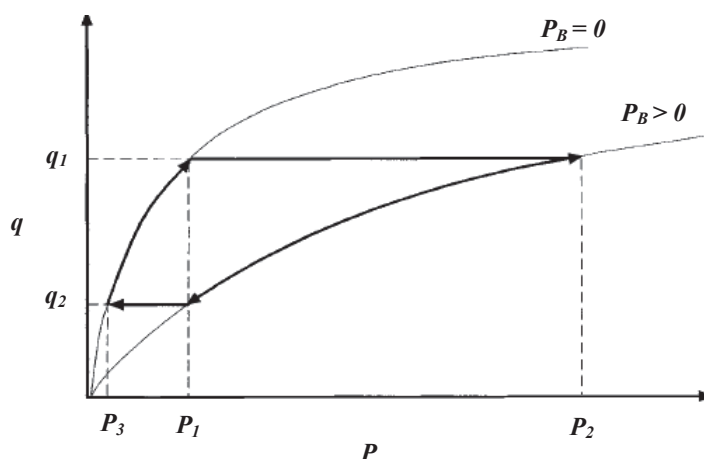


Figura 2.16 Desorción por desplazamiento (LeVan M.D y Carta G., 2008)

2.5.2. Sistemas continuos cíclicos

El contacto en contracorriente hace que la fuerza impulsora sea mayor y produce una utilización más eficaz de la capacidad del adsorbente. Sin embargo, para conseguir este contacto continuo en contracorriente es necesario el movimiento del adsorbente en un lecho (lecho móvil) o su simulación mediante un diseño concreto (lecho móvil simulado), lo que hace a estos procesos más complejos. El concepto del sistema de lecho móvil simulado fue desarrollado y patentado bajo el nombre de Proceso “*Sorbex*” por la UOP (*Universal Oil Products*) (Broughton D.B. y Gerhold C.G., 1961). Este proceso consta de un conjunto de lechos fijos conectados mediante una válvula rotatoria que distribuye el alimento y el agente de desorción al lecho y recoge las corrientes de extracto y refinado.

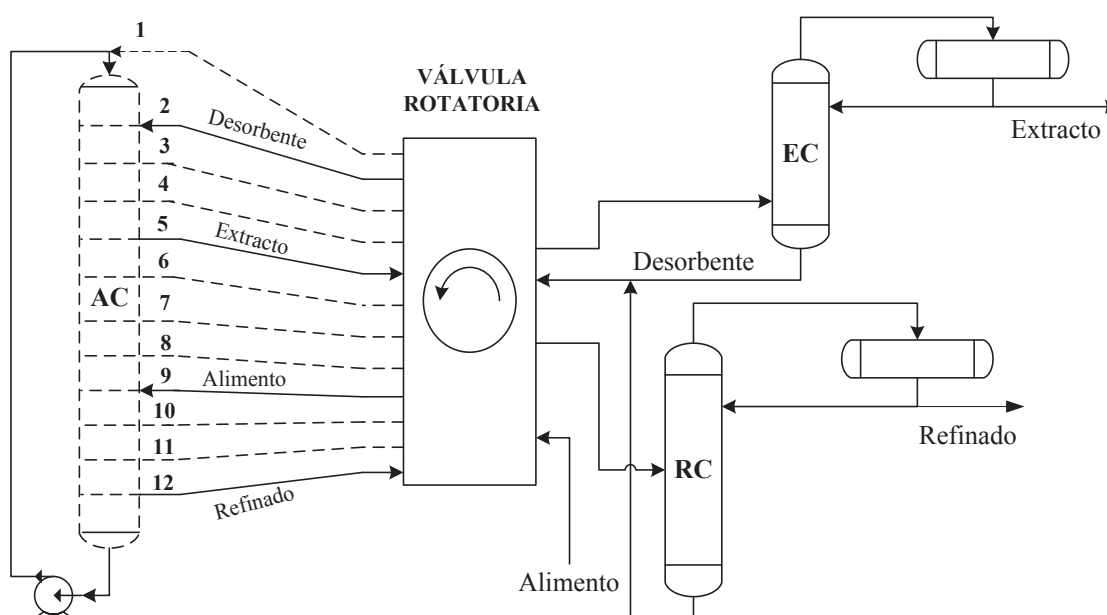


Figura 2.17 Proceso “*Sorbex*” (adaptado de Gembicki S.A. et al., 1991)

2.6. OBJETIVO Y ALCANCE DE LA INVESTIGACIÓN

El objetivo del presente trabajo es el modelado y diseño de un proceso de separación de mezclas etanol-agua por adsorción para la producción de bioetanol de alta pureza. La necesidad de implementar procesos industriales ambientalmente sostenibles dirigidos a la producción de biocombustibles que permitan no sólo cumplir con las políticas ambientales implantadas (o de futura implantación), sino con un desarrollo sostenible.

Este objetivo global puede dividirse en varios objetivos específicos:

Preparación y caracterización de los adsorbentes

Los adsorbentes comerciales utilizados se presentan en forma de pellets, granos y bolas, sin activar. El primer objetivo es adecuar los adsorbentes al tamaño deseado y, posteriormente, someterlos a un pretratamiento para lavarlos y activarlos. La caracterización de los adsorbentes es fundamental para conocer algunas propiedades, como tamaño de poro o superficie específica.

Equilibrio de adsorción

Estudio del equilibrio de adsorción en lecho fijo para obtener las isotermas de adsorción de etanol y agua en fase líquida y de etanol en fase vapor para los distintos adsorbentes.

Cinética de adsorción

Estimar los coeficientes de transferencia de materia para el proceso de adsorción en fase líquida y fase vapor. Se obtienen por ajuste de las curvas de rotura teóricas, obtenidas mediante la simulación con el modelo matemático propuesto, a los datos experimentales.

Modelado del proceso

Proponer un modelo matemático que describa el comportamiento dinámico del lecho tanto en la etapa de adsorción como en la regeneración. Validar el modelo mediante la comparación de los resultados proporcionados con los obtenidos experimentalmente en ensayos de lavado y desorción.

Regeneración

Regenerar el lecho mediante desorción con aire y temperatura. Estudiar la influencia de estas variables en la regeneración del lecho, analizando la variación de la masa y temperatura del lecho con el tiempo.

Simulación del proceso propuesto

Simular el proceso propuesto para cada uno de los adsorbentes empleados. Diseñar cada una de las etapas del ciclo (determinar el caudal y tiempo de etapa) y estudiar la influencia de la temperatura y caudal de aire en la regeneración del lecho sobre el consumo energético y productividad del proceso.

MÉTODOS EXPERIMENTALES

3. MÉTODOS EXPERIMENTALES

3.1. MATERIALES EMPLEADOS

3.1.1. Líquidos y Gases

Para los experimentos de adsorción se emplearon etanol absoluto (pureza > 99,8% v/v) suministrado por Panreac y agua ultrapura (previamente filtrada utilizando un tamiz de nylon de 0,2 μm de tamaño de poro (Nalgene, DS0215-4020). Así mismo, se utilizó aire procedente de un compresor, al cual se le había retirado la humedad haciéndolo pasar por un lecho de gel de sílice.

3.1.2. Adsorbentes

Se utilizaron adsorbentes comerciales por su disponibilidad y menor coste que los sintetizados. La característica común de estos adsorbentes es su hidrofobicidad. Se requieren adsorbentes selectivos hacia etanol en presencia de agua. Se emplearon dos resinas poliméricas hidrofóbicas (Sepabeads® SP-70 y SP-207), una zeolita con estructura BEA (H-BEA-150) con una elevada relación Si/Al y un carbón activado comercial (BPL).

Resinas poliméricas

Se utilizaron dos resinas poliméricas comerciales denominadas Sepabeads® SP-70 y SP-207 (Supelco). La resina SP-70 está formada por una matriz de estireno-divinilbenceno, es hidrofóbica y se utiliza principalmente para desamargar zumos y otros productos alimenticios. La resina SP-207 es una resina modificada químicamente con bromo, lo que potencia sus propiedades de hidrofobicidad, densidad y capacidad respecto a las resinas convencionales de estireno-divinilbenceno. Se utiliza principalmente para la separación de compuestos hidrofóbicos de caldos de fermentación. Adecuada para su uso en flujo ascendente, como en este caso.

Zeolita Beta

Se utilizó zeolita beta con una relación Si/Al ~ 150 (Süd-Chemie, H-BEA-150). La zeolita beta presenta una estructura tipo BEA, con un diámetro de poro grande y tridimensional (canales de 7,6 x 6,4 Å y 5,5 x 5,5 Å que generan cavidades de 9 – 10 Å. Debido a su elevada relación Si/Al presenta elevada hidrofobicidad.

Carbón Activado BPL

El carbón activado utilizado en este trabajo (Chemviron, BPL 4x10) presenta una base de hulla bituminosa, activado a elevada temperatura en atmósfera saturada de vapor, lo que produce una estructura porosa fuertemente adsorbente para un amplio intervalo de contaminantes. Presenta una cinética de adsorción rápida debido a su distribución de poros.

3.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES

En este apartado se recoge la información relativa al pretratamiento al que se han sometido los distintos adsorbentes y sus propiedades físico-químicas, ya que tienen una elevada influencia en el proceso de adsorción. La caracterización de los sólidos se llevó a cabo mediante la medida de la isoterma de N₂ a 77K, porosimetría de mercurio y fluorescencia de rayos X.

3.2.1. Preparación de los sólidos adsorbentes

Resina SP-70 y SP-207

Ambas resinas comerciales se presentan en forma de esferas de tamaño homogéneo. Previamente a su utilización, la resina se lavó con metanol varias veces para retirar impurezas y eliminar finos. Por último, se decantó para retirar la mayor parte del metanol antes de secarla en una estufa a 70°C.

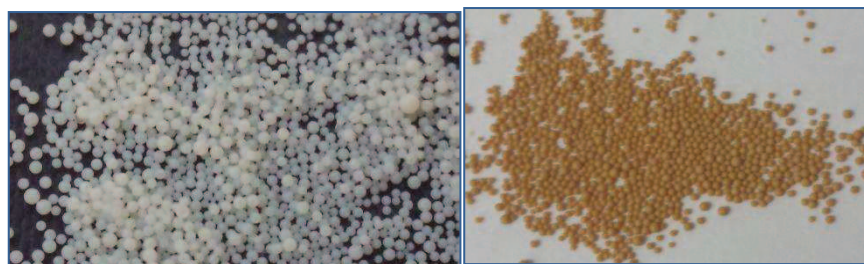


Figura 3.1 Resinas SP-70 (izquierda) y SP-207 (derecha)

Zeolita Beta

La zeolita beta comercial se presenta en forma de pellets con un tamaño de partícula heterogéneo. Se molió y tamizó obteniendo la fracción con un tamaño de partícula entre 250-500 micras. Posteriormente, se activó por calcinación en una mufla a 500°C durante 4 horas para eliminar las impurezas adsorbidas y la humedad.

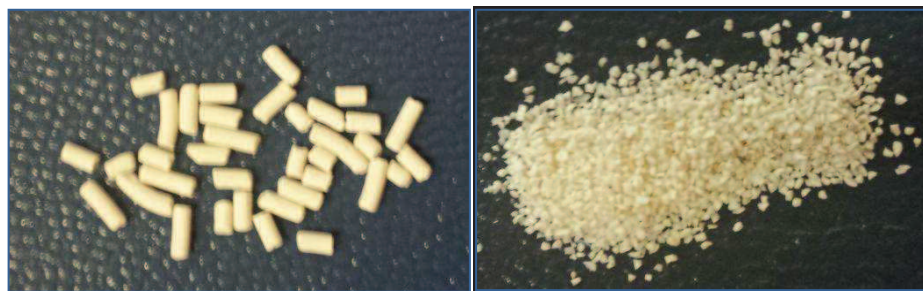


Figura 3.2 Zeolita Beta

Carbón Activado BPL

El carbón activado comercial se presenta en forma de gránulos con tamaño de partícula heterogéneo. Se molió y tamizó recuperando la fracción con un tamaño de partícula de entre 250–500 micras. El sólido se fluidizó empleando agua para eliminar los finos. Posteriormente, se lavó e hirvió en agua destilada. Por último, se secó en una estufa y se calcinó a 150°C durante 5 horas para retirar impurezas, humedad y activarlo.

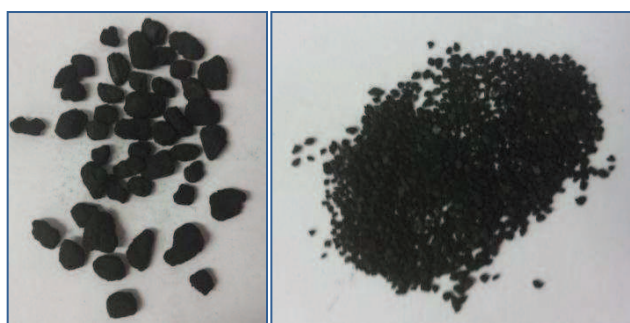


Figura 3.3 Carbón Activado BPL

3.2.2. Caracterización de los sólidos adsorbentes

Adsorción de N₂ a 77K (Isoterma BET)

La determinación de la superficie específica y el volumen de micro y mesoporos de los distintos materiales se realizó a partir de la isoterma de adsorción de N₂ a 77K en un equipo Micromeritics ASAP-2020. La superficie específica se calculó empleando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Brunauer S. et al., 1938), mientras que la determinación del volumen de micro y mesoporos se llevó a cabo por el método *t-plot*. La distribución de tamaño de poro en la zona de mesoporos se determinó mediante el modelo BJH (Barret E.P. et al., 1951). En las Figuras 3.4 a 3.7 se presentan las isotermas de N₂ a 77K y en la Tabla 3.1 los principales parámetros obtenidos a partir de la isoterma, como la superficie específica y el volumen de poros.

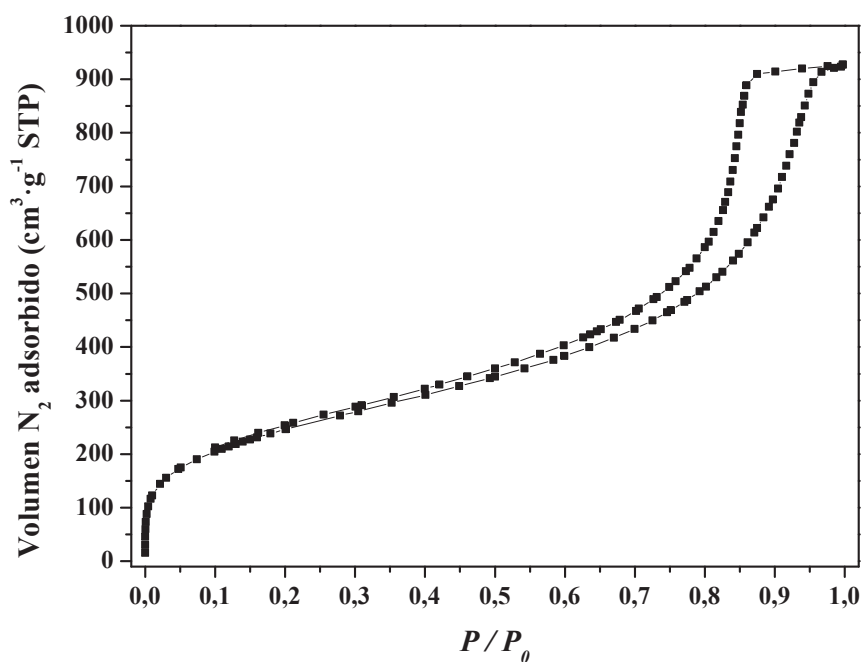


Figura 3.4 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K para la resina SP-70

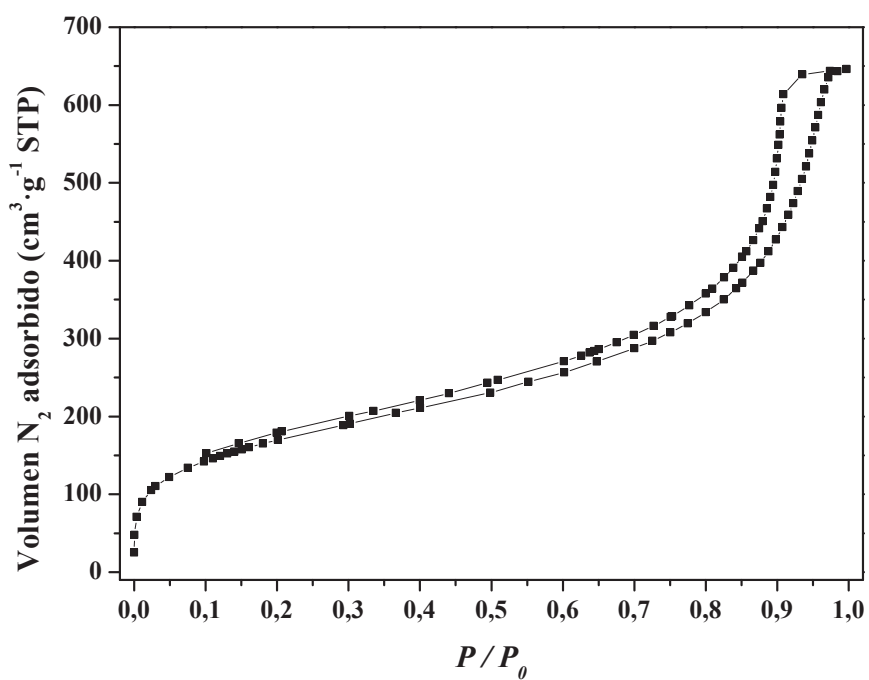


Figura 3.5 Isotermas de adsorción de N₂ a 77K para la resina SP-207

Las isotermas de adsorción de N₂ para las resinas poliméricas (Figuras 3.4 y 3.5) son de tipo IV, presentan un ciclo de histéresis muy definido a elevadas presiones parciales. Poseen un bajo volumen de microporos y una elevada superficie BET (Tabla 3.1). Todo ello es propio de materiales mesoporosos.

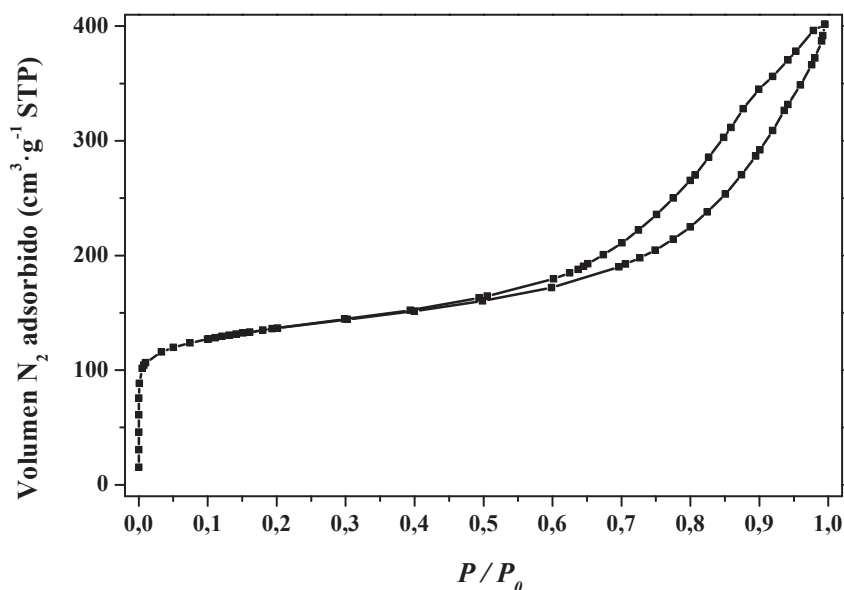


Figura 3.6 Isothermas de adsorción de N_2 a 77K para la zeolita beta

La zeolita beta es un adsorbente microporoso de tamaño de poro definido. Su isoterma de adsorción de N_2 es de tipo I (Figura 3.6) cuando se encuentra en polvo, sin embargo, el adsorbente comercial presenta en el tramo de presiones parciales altas un ciclo de histéresis propio de isothermas tipo IV. La presencia de este ciclo de histéresis se debe a la condensación capilar que se produce entre las partículas de la zeolita y el aglomerante que confiere estabilidad al adsorbente comercial. Presenta una superficie específica inferior a la del resto de adsorbentes empleados y un volumen de microporos superior a las resinas (Tabla 3.1).

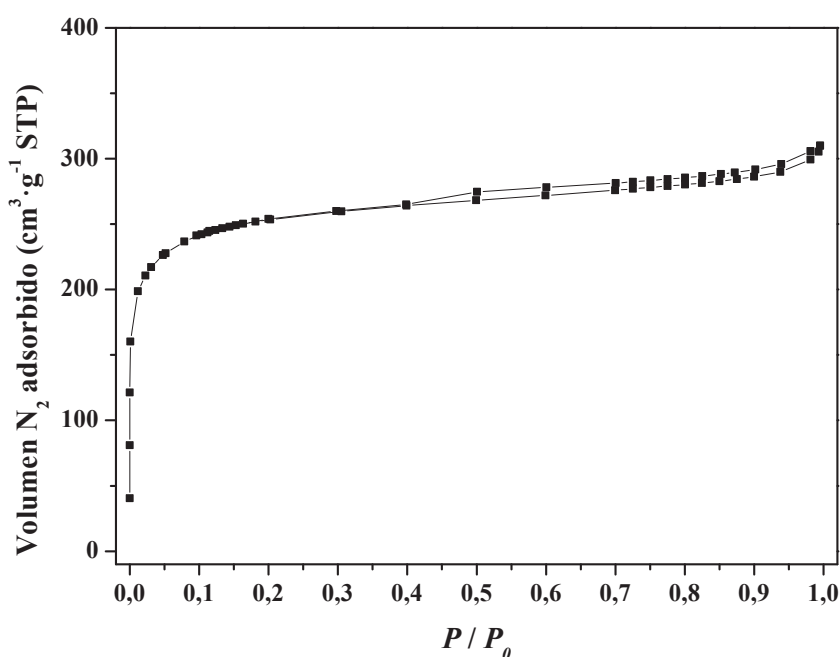


Figura 3.7 Isothermas de adsorción de N_2 a 77K para el carbón activado BPL

El carbón activado BPL presenta una isoterma de adsorción de N₂ tipo I (Figura 3.7) propia de materiales microporosos, una elevada superficie específica y un volumen de microporos importante (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Datos de superficie específica y volumen microporos

Adsorbente	S_{BET} $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{EXTERNA}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$S_{MICROPOROS}$ $m^2 \cdot g^{-1}$	$V_{MICROPOROS}$ $cm^3 \cdot g^{-1}$
SP-70	841	841	-	-
SP-207	600	553	47	0,02
Zeolita Beta	472	212	289	0,13
Carbón Activado BPL	871	123	747	0,34

Porosimetría de Mercurio

La porosimetría de mercurio permitió determinar la densidad de partícula y la distribución del tamaño de poros del sólido adsorbente a partir del volumen de mercurio intruido. El equipo utilizado fue un porosímetro Thermo Finnigan modelo Pascal 140 / 440.

Los valores experimentales obtenidos para el volumen de mercurio intruido en los poros para los adsorbentes empleados se presentan en las Figuras 3.8 a 3.11.

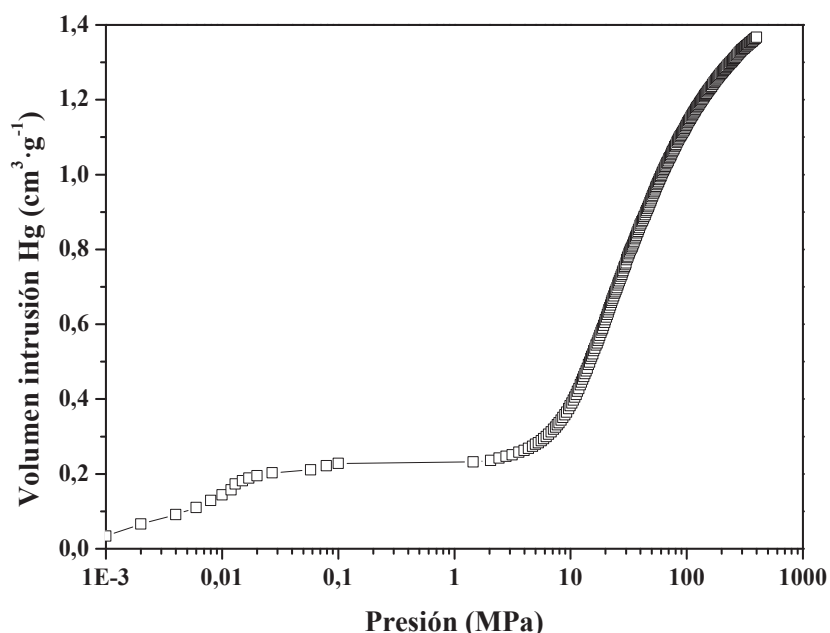


Figura 3.8 Volumen de intrusión de mercurio para la resina SP-70

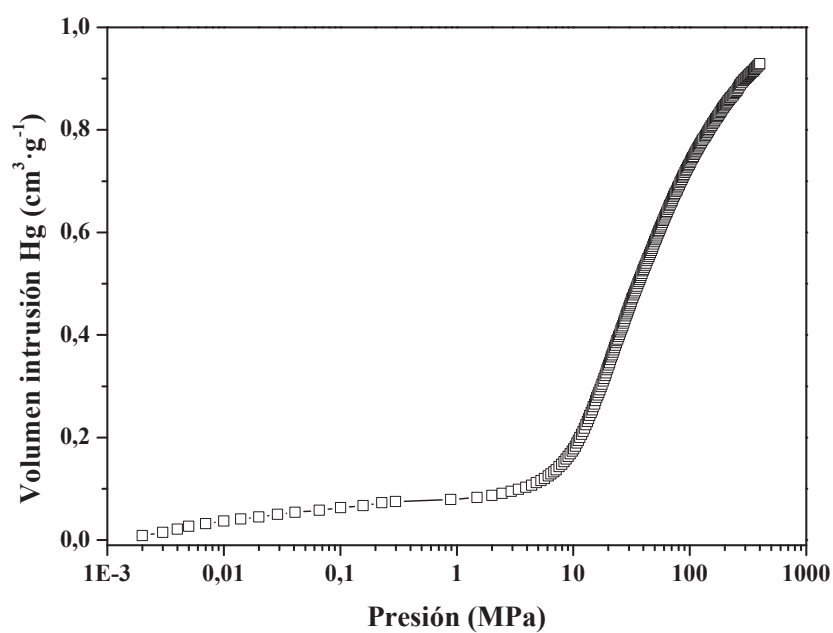


Figura 3.9 Volumen de intrusión de mercurio para la resina SP-207

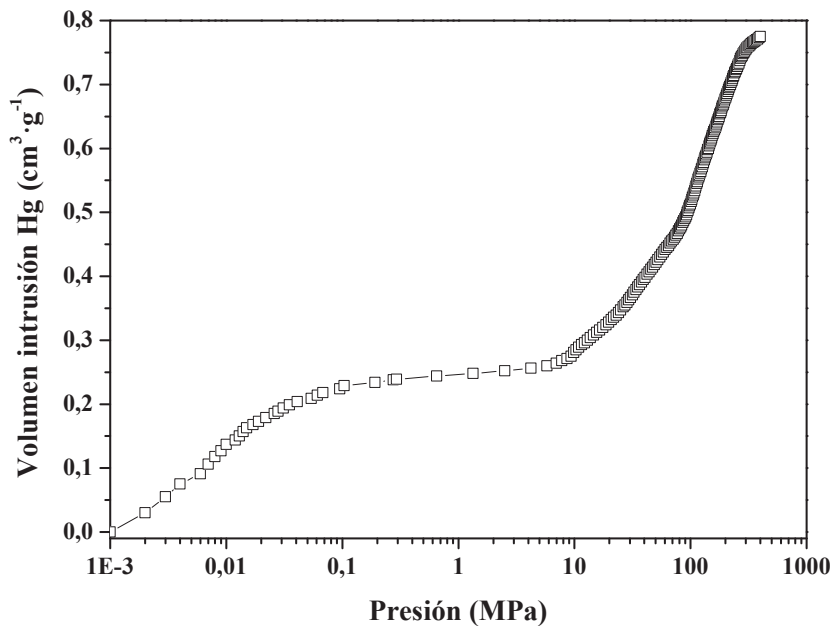


Figura 3.10 Volumen de intrusión de mercurio para la zeolita beta

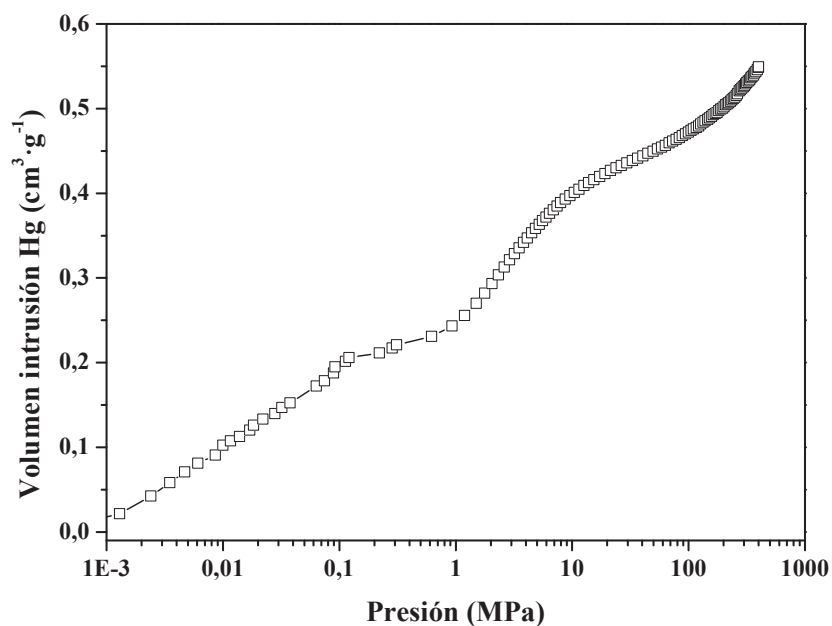


Figura 3.11 Volumen de intrusión de mercurio para el carbón activado BPL

A partir de los datos experimentales proporcionados por el equipo se calculó la densidad del adsorbente, así como la distribución del tamaño de poros en los que se introdujo el mercurio. En el caso de las resinas SP-70 y SP-207, según se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13, se observa una distribución del tamaño de poro estrecha y definida en torno a los 1 y 100 nm de radio de poro (d_{PORO} entre 20 y 2000 Å), lo que indica que es un material fundamentalmente mesoporoso-macroporoso. Esto coincide con los resultados del análisis de las isothermas de adsorción de N_2 .

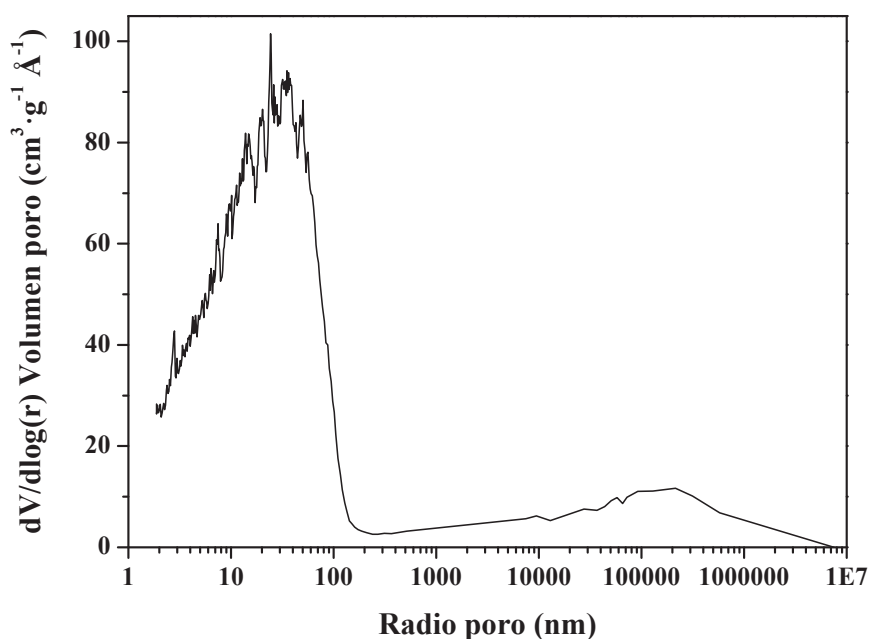


Figura 3.12 Distribución de tamaños de poro para la resina SP-70

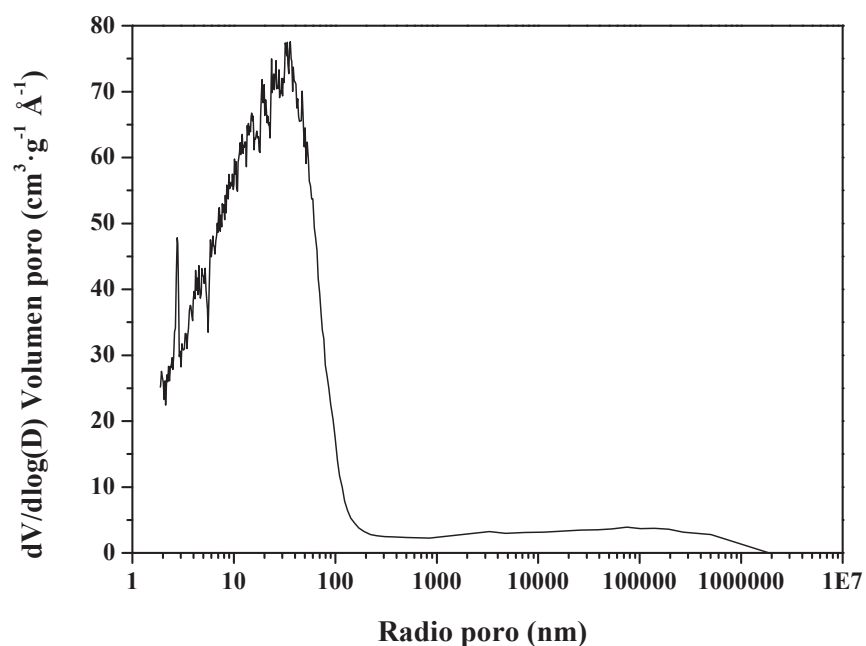


Figura 3.13 Distribución de tamaños de poro para la resina SP-207

En cambio, para la zeolita beta (Figura 3.14) la distribución del tamaño de poro es más heterogénea debido al proceso de aglomeración al que se ve sometido el material comercial. Los poros presentan un tamaño que oscila entre 2 y 10 nm de radio de poro (d_{PORO} entre 40 y 200 Å), dentro del intervalo de mesoporos.

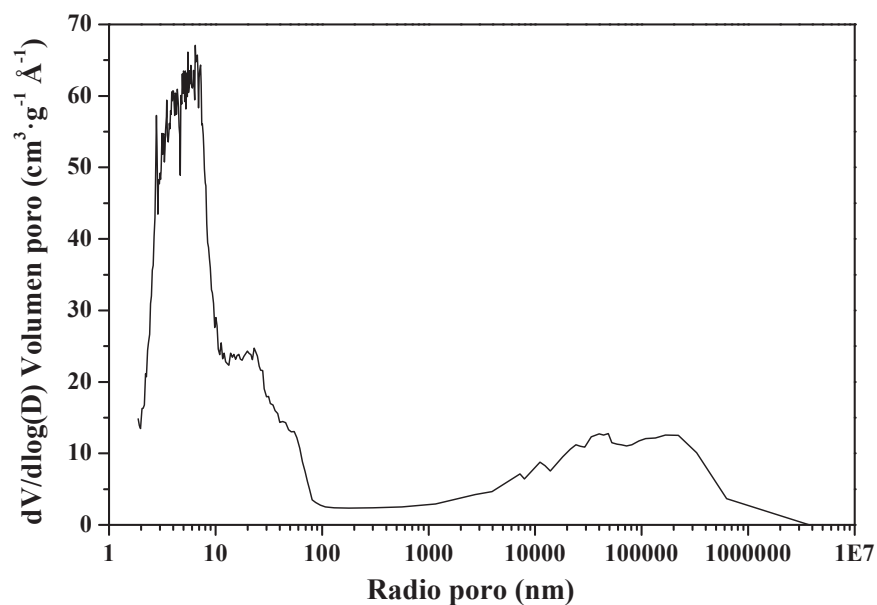


Figura 3.14 Distribución de tamaños de poro para la zeolita beta

En el carbón activado BPL (Figura 3.15) la distribución del tamaño de poros indica que prácticamente todos son microporos ($d_{\text{PORO}} < 20\text{\AA}$) dado que no hay apenas intrusión de mercurio en los poros.

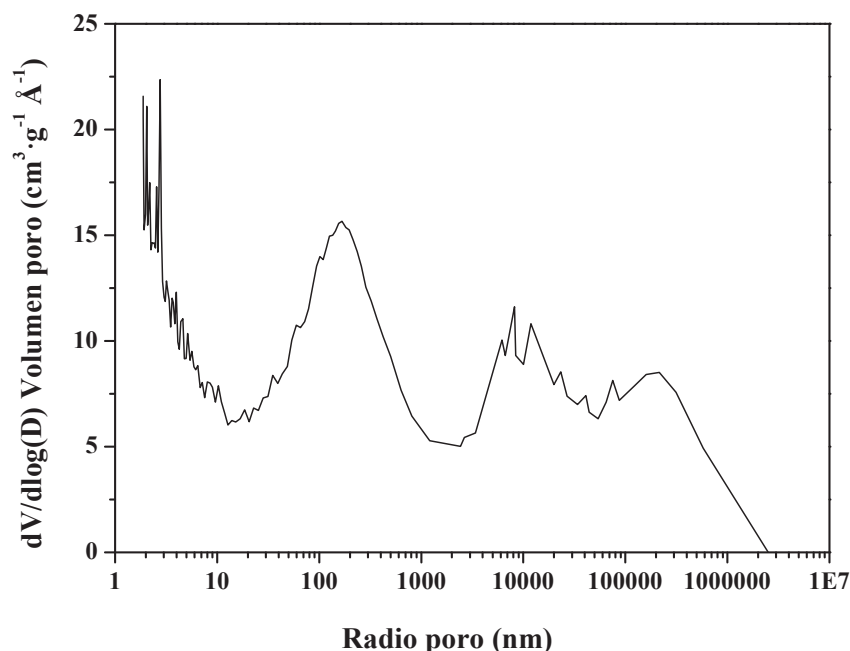


Figura 3.15 Distribución de tamaños de poro para el carbón activado BPL

Los parámetros a determinar con el análisis de los resultados obtenidos en la porosimetría de mercurio fueron la densidad de partícula y el volumen de macro y mesoporos del adsorbente (Tabla 3.2). El volumen de macro y mesoporos es elevado para las resinas. Para la zeolita beta y el carbón activado BPL los valores son similares en cuanto al volumen de macro y mesoporos.

Tabla 3.2 Datos del volumen de macro y mesoporos

Adsorbente	$V_{\text{PORO (MACRO+MESO)}}$ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$\rho_{\text{partícula}}$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
SP-70	1,367	0,431
SP-207	0,929	0,649
Zeolita Beta	0,775	0,718
Carbón Activado BPL	0,549	0,774

Fluorescencia de Rayos X

La composición elemental de la zeolita beta se determinó por fluorescencia de rayos X (FRX). Los análisis se realizaron en un espectrómetro de rayos X de longitud de onda dispersiva Philips, modelo AXIOS, con un tubo de rayos X de Rh de 4 kW. La concentración de los distintos elementos se midió empleando sus correspondientes líneas espectrales a vacío empleando una pastilla del adsorbente de 0,01 m de diámetro (Tabla 3.3).

Tabla 3.3 Composición elemental de la zeolita beta

Compuestos (%)		Elementos (%)	
SiO ₂	98,88	O	53,16
Al ₂ O ₃	0,93	Si	46,22
Fe ₂ O ₃	0,07	Al	0,49
CuO	0,04	Fe	0,05
SO ₃	0,03	Cu	0,03
TiO ₂	0,03	Cl	0,02
Cl	0,02	Ti	0,02
ZrO ₂	0,01	S	0,01
		Zr	0,01

Debido a la presencia de aluminio en la composición de la zeolita beta (Si/Al = 98), ésta puede presentar propiedades hidrofílicas, lo que puede influir en su capacidad de adsorción de agua.

3.3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

3.3.1. Medida del índice de refracción

Para la determinación de la concentración de etanol se utilizó un detector de índice de refracción Waters 2414.



Figura 3.16 Detector de índice de refracción (Waters 2414)

El fundamento teórico de la medida del índice de refracción se basa en el cambio de dirección de un rayo de luz cuando traspasa la superficie de un medio hacia otro de diferente densidad. Este cambio de dirección se denomina “refracción”. Cuando el segundo medio es más denso que el primero, el rayo se aproxima a la perpendicular trazada sobre la superficie divisoria en el punto de incidencia. La causa fundamental de este cambio en la dirección se debe al cambio en la velocidad de la luz, que se hace más lenta cuanto más denso sea el medio por el que pasa el haz. El índice de refracción, n , es la razón entre las velocidades de la luz en ambos medios y, se determina mediante la Ley de Snell.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin\theta_2}{\sin\theta_1} \quad (\text{Ec 3.1})$$

3.3.2. Medida de la cantidad de agua (Karl Fisher)

La medida de la cantidad de etanol a elevadas concentraciones es poco precisa si se utiliza como técnica de análisis la medida del índice de refracción. Por ello, a elevadas concentraciones de etanol se midió la cantidad de agua presente en concentraciones muy pequeñas, y por diferencia, se calculó la concentración de etanol. Para medir la cantidad de agua presente en la muestra se utilizó un medidor Karl Fisher Mettler Toledo DL32.



Figura 3.17 Medidor Karl Fisher (Mettler Toledo DL32)

Este equipo utiliza como técnica de medida la valoración coulombimétrica de la cantidad de yodo consumida en su reacción con el agua presente en el medio.



El ánodo de platino genera I_2 cuando se proporciona corriente eléctrica al circuito. La reacción consiste en la oxidación de un mol de SO_2 por cada mol de I_2 consumido. Un mol de I_2 se consume por cada mol de H_2O . Esto es, se consumen 2 moles de electrones por cada mol

de agua. La intensidad de corriente se aplica hasta que un indicador señala la finalización de la reacción química. Mediante la Ley de Faraday se determina la cantidad de yodo generado a partir de la cantidad de electricidad consumida.

3.3.3. Medida de la concentración de NaCl

Para determinar la concentración de NaCl en los experimentos de volumen muerto se utilizó un conductímetro Crison EC-Meter BASIC30. Se determinó la concentración de la muestra mediante la relación de conductividades entre muestra y alimento.



Figura 3.18 Conductímetro (Crison EC-Meter BASIC30)

El equipo consta de una sonda que contiene dos electrodos entre los que se aplica un voltaje. La sonda se introduce en la disolución de forma que la caída del voltaje causada por la resistencia de la disolución se utiliza para determinar la conductividad de la misma. La medida de conductividad de una disolución determina su capacidad para transmitir corriente eléctrica y depende de la presencia de iones, de su concentración, movilidad y valencia y de la temperatura ambiental.

3.4. INSTALACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La instalación estaba constituida por una columna de aluminio que descansaba sobre una balanza analítica. La columna se rellenó con la cantidad adecuada de adsorbente y tanto en la parte inferior como superior se introdujo un material inerte para reducir el volumen muerto. Una resistencia enrollada en la columna permitió regular la temperatura del interior que se midió empleando un termopar situado a la salida del efluente. El conjunto aisló empleando un material adecuado para tal fin. Empleando a una bomba de desplazamiento positivo se alimentaron las diferentes mezclas líquidas empleadas en sentido ascendente. Tanto la masa de la balanza como la temperatura del termopar se registraron en función del tiempo. Se recogieron muestras en determinados intervalos de tiempo que se analizaron empleando las

técnicas descritas anteriormente. En la Figura 3.19 se presenta un esquema de la instalación empleada.

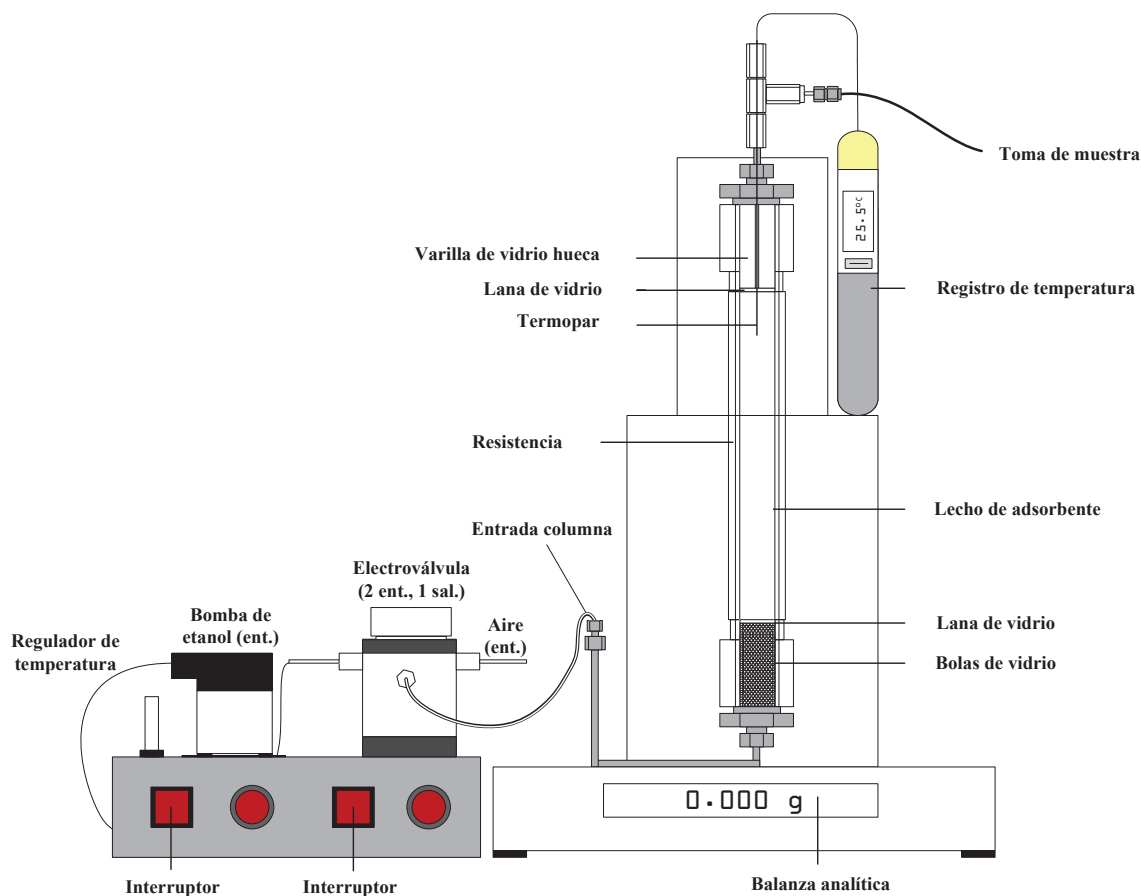


Figura 3.19 Configuración de la instalación experimental para los experimentos para la determinación del volumen muerto y los de adsorción en fase líquida

A continuación, se describen los diferentes experimentos realizados, así como las modificaciones efectuadas en la instalación experimental.

3.4.1. Experimentos de determinación del volumen muerto

Se realizaron experimentos para determinar el volumen muerto de la instalación, algo imprescindible a la hora de realizar el balance de materia y para determinar la capacidad de adsorción del adsorbente. Con los balances de materia se obtuvo la cantidad de etanol retenido en el lecho, pero la cantidad adsorbida corresponderá a aquella retenida en los poros del sólido, es decir, sin tener en cuenta el etanol que se encuentra retenido en los huecos del lecho y conducciones.

Se utilizó una instalación como la descrita anteriormente (Figura 3.19) a la que se alimentó una disolución de NaCl ($7,9 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) como trazador que no se adsorbía en el sólido. Se seleccionó un caudal de $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ y una temperatura de 35°C , que fueron las condiciones

empleadas en los experimentos de adsorción. Se tomaron muestras a la salida de la columna que se analizaron mediante un conductímetro (Crison EC-Meter BASIC30). Los valores de conductividad de la muestra respecto a la disolución alimento son equivalentes a la relación de concentraciones.

3.4.2. Experimentos de adsorción en fase líquida

La configuración de la instalación para los experimentos de adsorción en fase líquida fue la misma que la descrita anteriormente y se muestra en la Figura 3.19. Antes de la entrada a la columna se situó una electroválvula con dos entradas y una salida que permitía alimentar al lecho la disolución de alimento o aire empleado como agente de regeneración. La longitud de la columna era de 15 cm, de los que sólo 10 cm formaban el lecho adsorbente y los 5 cm restantes se completaban con 2,5 cm de bolas de vidrio en la parte inferior (para distribución homogénea del líquido) y con 2,5 cm de varilla de vidrio en la parte superior (para reducir volumen muerto).

Se prepararon las disoluciones de etanol-agua que se iban a utilizar, en el intervalo de concentración de 8 al 100% de etanol en peso. Se empleó etanol absoluto de una pureza superior al 99,8% v/v y agua ultrapura. El caudal empleado fue $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ y la temperatura, 35°C .

Se llevaron a cabo dos tipos de experimentos en fase líquida. En ambos casos el procedimiento fue el mismo. En el primer caso, antes de comenzar el experimento se partió de un lecho seco (en la columna había aire además del sólido). Y un segundo tipo, de un lecho mojado (la columna estaba llena de agua además del sólido). La elección de uno u otro tipo de experimento dependía de las condiciones de recuperación en la etapa de desorción del etanol retenido en el lecho. Si se requería elevadas temperaturas era necesario enfriar la columna con agua tras la regeneración del lecho y antes de comenzar un nuevo ciclo de adsorción. Por tanto, el lecho estaría mojado al comenzar la adsorción ya que se empleó agua como fluido refrigerante. Por el contrario, si la temperatura de regeneración era similar a la de adsorción, el lecho se encontraría seco al comenzar la etapa de adsorción en el siguiente ciclo.

La etapa de adsorción de etanol en el caso de las resinas se puede realizar a la temperatura de operación de la etapa de desorción, por lo que no fue necesario un enfriamiento previo a un nuevo ciclo; en cambio, para la zeolita beta y el carbón activado BPL, la regeneración requiere de un aumento de la temperatura, lo que implicaba una etapa posterior de enfriamiento mediante una corriente de agua que atraviesa el lecho. En estos

últimos, antes de realizar un nuevo experimento, se bombeó agua ultrapura ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ durante 2 horas) para que las condiciones de la columna fueran las mismas que en el proceso de adsorción del ciclo anterior.

Se fijó la temperatura de trabajo con el potenciómetro y el caudal de alimentación con una bomba HPLC ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Se hizo pasar el alimento por la columna (cambiando la dirección del flujo en la electroválvula). A partir de ese momento se registró la masa, temperatura y tiempo. Los experimentos se hicieron en flujo ascendente para facilitar la eliminación del aire (en aquellos en los que la columna estaba vacía).

Comenzado el experimento, se tomaron muestras cada cierto tiempo y se analizaron para conocer su concentración en etanol empleando un detector de índice de refracción hasta que la concentración del efluente coincidió con la del alimento. La toma y análisis de muestras se hicieron de forma paralela, de modo que cuando el pico de la muestra coincide con el pico de la disolución alimento, se consideró que el lecho estaba saturado.

Una vez saturada la columna, se cambió la dirección del flujo con el fin de aislar la instalación y se interrumpió el registro la masa.

3.4.3. Experimentos de adsorción en fase vapor

En estos experimentos, además de la columna de adsorción descrita anteriormente, se utilizó una cámara termostatzada donde se ajustó la presión parcial del adsorbato en una corriente de aire. Una electroválvula, con una entrada y dos salidas, situada antes de la entrada a la columna permitió dirigir la corriente gaseosa hacia la purga (para medir el caudal) o el lecho (experimento de adsorción). La configuración de la instalación se presenta en la Figura 3.20.

La longitud de la columna era de 15 cm, de los que sólo 10 cm formaban el lecho adsorbente y los 5 cm restantes se completaban con 2,5 cm de bolas de vidrio en la parte inferior y con 2,5 cm de varilla de vidrio en la parte superior.

Se realizaron experimentos de adsorción en fase vapor a diferentes temperaturas entre 30 y 70°C y presiones parciales de etanol en aire entre 200 y 10000 Pa.

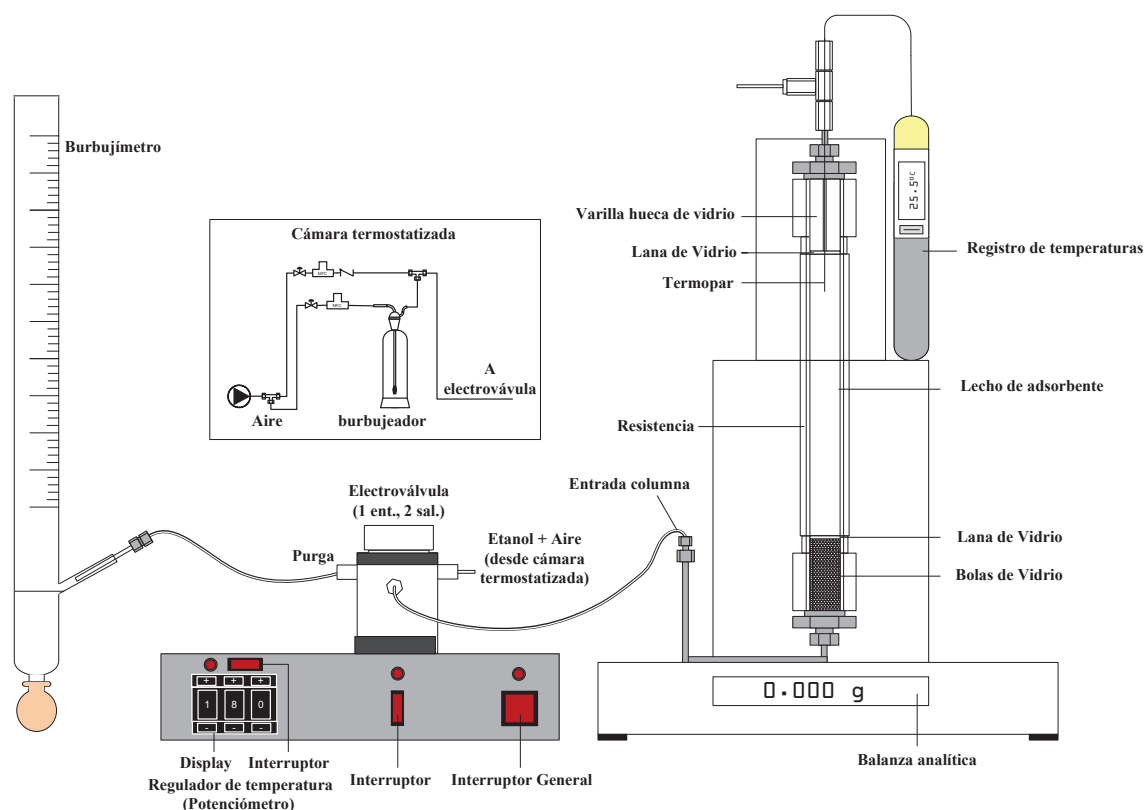


Figura 3.20 Configuración de la instalación experimental para los experimentos de adsorción en fase vapor

En primer lugar, se ajustó la temperatura deseada con el potenciómetro. La mezcla alimento aire-etanol se obtuvo conduciendo la corriente de aire a través de un burbujeador lleno de etanol absoluto (99,8% v/v). El cual estaba situado en el interior de la cámara termostatzada a una temperatura controlada de 30°C. Posteriormente esta corriente saturada se mezcló y diluyó con una segunda corriente de aire hasta alcanzar la presión parcial de etanol deseada. Se fijaron los caudales de ambas mediante unos controladores de flujo másico y se midieron con un caudalímetro antes y después del experimento.

Durante el experimento se registró la evolución de la masa del lecho. Considerándose alcanzado el equilibrio cuando la masa permanecía constante. Posteriormente, se midieron los caudales y se hizo pasar una corriente de aire para desorber todo el etanol adsorbido y poder comparar la masa adsorbida y la desorbida. De esta forma el lecho queda limpio para el siguiente experimento.

3.4.4. Experimentos de desorción

La instalación estaba constituida por: una bomba de membrana que permitía bombear caudales entre 0,1 y 5 ml·min⁻¹ (Bürkert 7604); un compresor de aire con un regulador de

presión; un filtro adsorbente para eliminar humedad, conectado a una válvula de aguja que permitía regular su caudal; dos electroválvulas de tres vías y el lecho de adsorción que descansa sobre una balanza analítica conectada a un ordenador. La dirección del flujo de etanol y de aire se controlaba de forma independiente con cada electroválvula. Éstas, constaban de una entrada y dos salidas para dirigir el fluido hacia la purga y medir el caudal o hacia el lecho y comenzar el experimento. La configuración de la instalación se presenta en la Figura 3.21.

La longitud de la columna era de 15 cm, de los que sólo 10 cm formaban el lecho adsorbente y los 5 cm restantes se completaban con 2,5 cm de bolas de vidrio en la parte inferior y con 2,5 cm de varilla de vidrio en la parte superior.

Se realizaron experimentos de desorción de etanol con aire en un lecho previamente saturado con etanol absoluto (99,8% v/v) a diferentes temperaturas (entre 25°C y 70°C) y caudales de aire (entre 100 y 700 ml·min⁻¹).

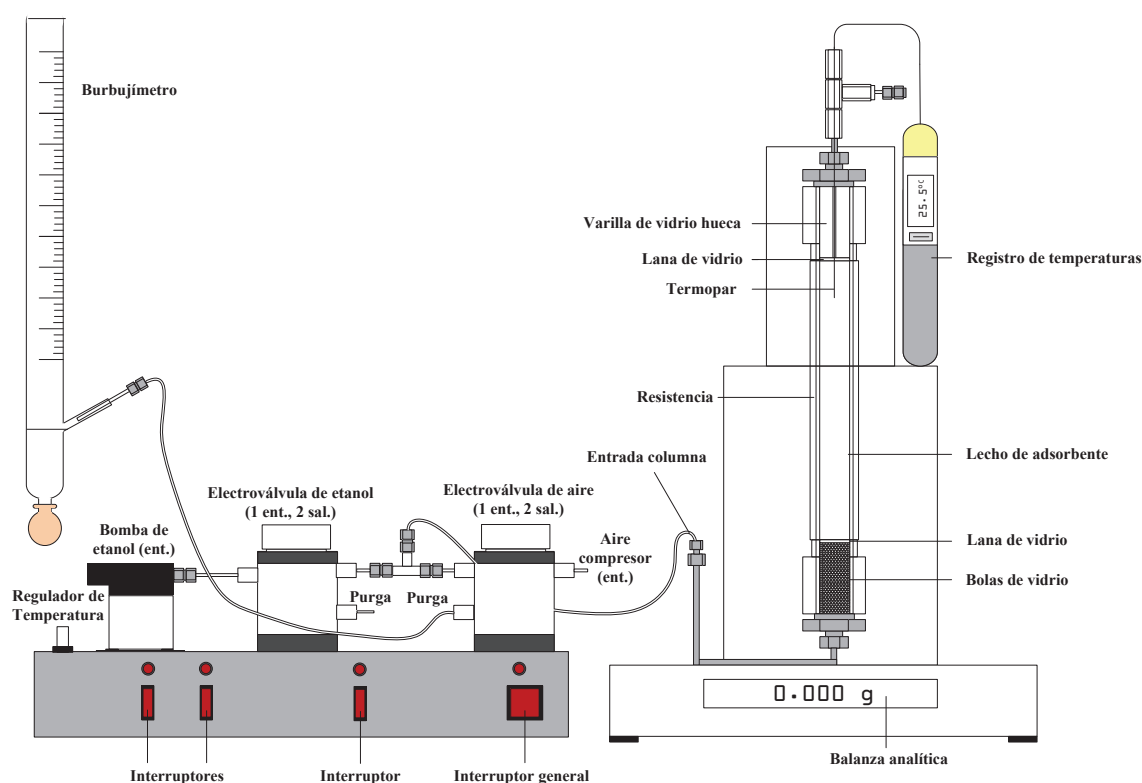


Figura 3.21 Configuración de la instalación experimental para los experimentos de desorción

En primer lugar, se ajustó la temperatura deseada con el potenciómetro y se dirigió el flujo de etanol hacia la entrada de la columna. En estos experimentos se alimentó etanol

absoluto (99,8% v/v) hasta saturación, es decir, hasta que la masa del conjunto permaneció constante.

Una vez que el lecho se saturó, se condujo el flujo de aire hacia la columna para desorber el etanol retenido en el sólido. La desorción terminó al permanecer constante la masa de la instalación. En todas las etapas se registraron la temperatura y la variación de masa en función del tiempo.

3.4.5. Experimentos de lavado

En experimentos cíclicos de adsorción-desorción se denomina lavado a la etapa en la que se alimenta producto pesado por la parte inferior de la columna. Esta etapa tiene lugar después de la etapa de adsorción con la mezcla alimento y su objetivo es aumentar la concentración del componente pesado en la columna.

En estos experimentos se utilizó la misma configuración de la instalación experimental que la empleada para los experimentos de adsorción en fase líquida (Figura 3.19). Una vez finalizado el experimento de adsorción en fase líquida se ajustó la electroválvula de modo que se alimentara etanol absoluto a la columna. De manera simultánea se registraron de nuevo los datos de masa y temperatura. Posteriormente se recogieron muestras del efluente a tiempos definidos. Se analizaron simultáneamente las muestras mediante la medida del índice de refracción y contenido en agua con un valorador Karl Fisher (Mettler Toledo DL32). Una vez que la columna estaba saturada en etanol finalizó el experimento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. JUSTIFICACIÓN DEL PROCESO PROPUESTO

El proceso global que se propone en este trabajo consiste en la separación de mezclas etanol-agua mediante un ciclo de adsorción-desorción (en el que la etapa de adsorción se realiza en fase líquida). La regeneración del lecho se lleva a cabo mediante purga con un gas inerte y un aumento de temperatura. Este tipo de separación se denomina “CTSA” (*Concentration Thermal Swing Adsorption*) y fue propuesto por primera vez en 1993 para la separación de este tipo de mezclas por Rao M.B. y Sircar S. (Rao M.B. y Sircar S., 1993). Un proceso CTSA común consta de cuatro etapas fundamentales (Figura 4.1).

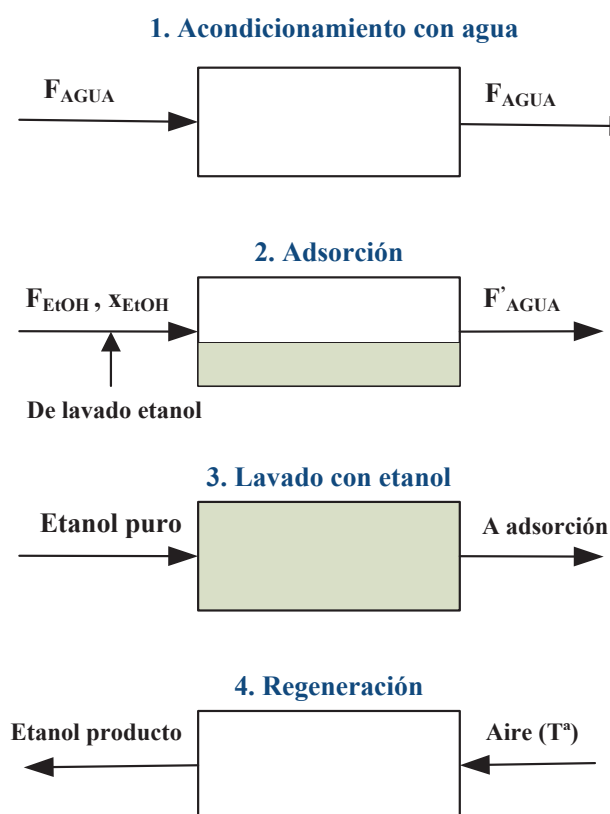


Figura 4.1. Esquema del proceso CTSA propuesto por Rao y Sircar (Rao M.B. y Sircar S., 1993)

En una primera etapa que se conoce como “acondicionamiento con agua” (1), se introduce agua para desplazar el agente desorbente, reducir la temperatura y eliminar aire. Posteriormente, en la etapa de “adsorción” (2) se introduce la mezcla etanol-agua en la columna hasta saturación. La siguiente etapa consiste en hacer pasar una fracción del etanol producto para desplazar el agua de la columna, ésta se conoce como “lavado con etanol” (3).

Supone que la longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM) en esta etapa tiene un valor de cero y, por tanto toda la mezcla retenida en la columna en la etapa de adsorción se recupera con una concentración de etanol igual a la alimentada. Ésta se puede reciclar como alimento para la etapa de adsorción en otra columna. Si en la etapa de adsorción la longitud de la ZTM también es nula no se producen pérdidas de etanol en todo el proceso. Por último, tiene lugar la etapa de “regeneración” (4) del lecho (que supone la desorción y recuperación del etanol adsorbido), que se lleva a cabo mediante la introducción de un agente desorbente (aire) y un aumento de temperatura. De este modo el lecho queda preparado para comenzar un nuevo ciclo.

En investigaciones anteriores (Delgado J.A et al., 2012a y 2012b) se planteó el empleo del proceso CTSA en la separación y purificación de etanol de soluciones acuosas empleando silicalita como adsorbente. Para ello, se propuso un modelo teórico para describir la dinámica del proceso, se determinaron los parámetros característicos del mismo y se simuló el proceso. Se realizaron experimentos de adsorción en fase líquida de mezclas etanol-agua y de lavado con etanol para determinar los parámetros característicos del modelo que describe las etapas de adsorción y lavado. Así como experimentos en fase vapor para determinar los parámetros del modelo que describe la desorción de etanol con aire. Se concluyó que el proceso no era eficiente debido a la elevada resistencia a la transferencia de materia, lo que supone una elevada longitud de la ZTM. La elevada longitud de ésta hacía que en el proceso propuesto se perdiese una cantidad considerable de producto en las etapas de adsorción y de lavado con etanol. Se determinó que la masa de etanol que se perdía cuando la ZTM abandonaba la columna era superior a la producida en un ciclo.

En un principio se podrían proponer como alternativas para mejorar la eficacia del proceso, la reducción del tamaño de partícula o el uso de monolitos en lugar de pellets para disminuir la resistencia a la transferencia de materia y la distancia difusional. Sin embargo, estas opciones suponen una elevada pérdida de carga con el consiguiente aumento de costes asociados en el primer caso y, un elevado coste del adsorbente, en el segundo.

Por ello, y para superar las deficiencias de procesos anteriores, se propone, aquí, incluir una nueva etapa denominada “recuperación de lavado”. Consiste en la recuperación de la ZTM de la etapa de lavado con etanol en otra columna. Esta otra columna se encuentra en la etapa de adsorción y, por tanto, esta ZTM no se pierde, sino que se desplaza de una columna a otra. Debido a que la isoterma de adsorción de etanol es favorable se alcanzará la condición

de patrón constante para esta ZTM. Tal como se indica en la Figura 4.2, el proceso propuesto consta de las siguientes etapas:

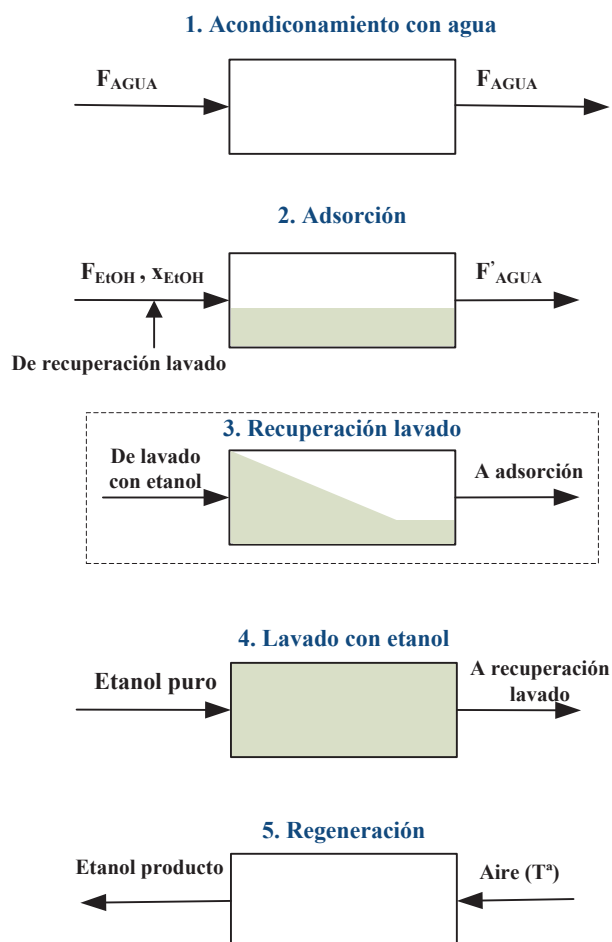


Figura 4.2 Esquema del proceso 'CTSA Mejorado' propuesto en este trabajo

A este proceso se le llamará 'CTSA Mejorado'. Para modelar el proceso se necesita conocer los parámetros cinéticos y de equilibrio de adsorción, tanto en fase líquida para la adsorción de las mezclas etanol-agua, como en fase vapor para la regeneración del adsorbente con aire y temperatura. A continuación, se recogen los experimentos realizados y los resultados obtenidos. Tras el modelado se ha realizado la simulación del proceso en condiciones similares a las industriales para determinar la viabilidad o no del proceso con los adsorbentes estudiados.

4.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

4.2.1. Estimación del volumen muerto

En la Figura 4.3 se muestra de forma esquemática la distribución de volúmenes en el lecho de adsorción usado en los experimentos. No todo el líquido retenido en la instalación, está en el lecho, sino que existen volúmenes muertos. El volumen muerto (V_M) está formado por la suma de: V_T (volumen retenido en los tubos), V_B (volumen retenido en los huecos entre las bolas de vidrio), V_L (volumen retenido en los intersticios del adsorbente) y V_V (volumen retenido en los huecos de la varilla de vidrio). Para determinar este valor, se hicieron experimentos con un trazador que no se adsorbía (NaCl), de forma que el tiempo que tardaba el trazador en salir era el tiempo de residencia medio de las moléculas en la instalación.

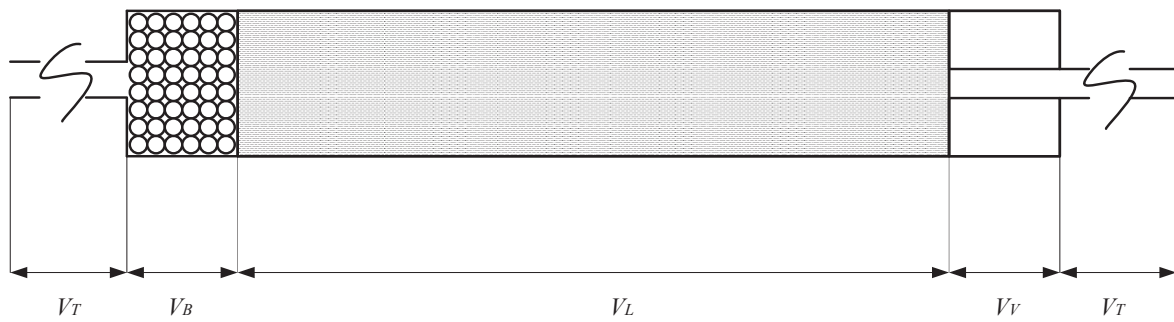


Figura 4.3 Esquema de las secciones del lecho adsorbente

La ecuación 4.1, que se obtiene a partir de un balance de materia alrededor de la instalación, permite calcular el tiempo de residencia medio de las moléculas del trazador en la columna (\bar{t}):

$$\bar{t} = t_{\infty} - \int_0^{t_{\infty}} \frac{C}{C_0} dt \quad (\text{Ec. 4.1})$$

donde t_{∞} es el tiempo de saturación (s) y C_0 y C son las concentraciones de la disolución alimentada y de la muestra a la salida a distintos tiempos, respectivamente ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). El valor de la integral se obtiene de la curva de rotura de NaCl. La concentración a la salida de la columna se determinó midiendo la conductividad, que se relaciona con la concentración mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{K}{K_0} = \frac{C}{C_0} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde K_0 es la conductividad de la disolución alimentada ($S \cdot m^{-1}$) y K , la conductividad de la muestra a la salida a distintos tiempos ($S \cdot m^{-1}$).

En el caso de la zeolita beta y del carbón activado BPL se trabajó con el lecho lleno de adsorbente (10 cm), precedido de bolas de vidrio que facilitaban un flujo homogéneo y sin canales preferentes y detrás, una varilla de vidrio (Figura 4.3). Inicialmente, la columna se llenó de agua durante 2 horas para retirar el aire que había en los huecos y en los poros.

En la Figura 4.4 se presenta, a modo de ejemplo, la curva de rotura de NaCl para el carbón activado BPL.

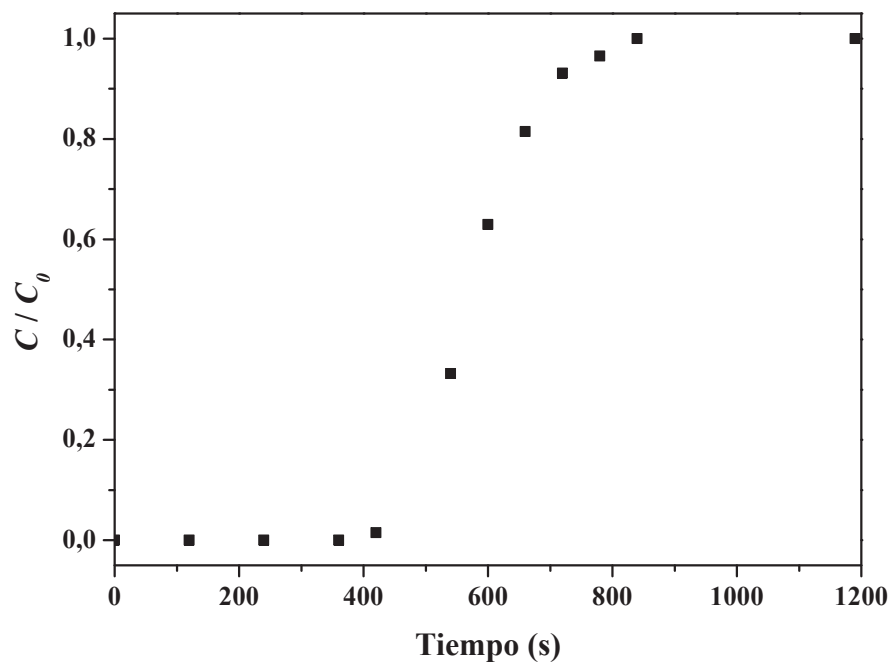


Figura 4.4 Curva de rotura de NaCl sobre lecho de carbón activado BPL

Integrando la curva se obtiene el tiempo de residencia medio con la ecuación 4.1:

$$\bar{t} = t_{\infty} - \int_0^{t_{\infty}} \frac{C}{C_0} dt = 840 - 261,93 = 578,07 \text{ s} \approx 9,64 \text{ min}$$

La relación del tiempo de residencia medio con el caudal de alimento (Q_V) de la disolución permite obtener el volumen muerto del sistema para el carbón activado BPL:

$$V_M = \bar{t} Q_V = 9,64 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \approx 9,64 \text{ ml}$$

Para el cálculo de las capacidades de adsorción empleando la zeolita beta y el carbón activado BPL se tomó como referencia el volumen de sólido adsorbente sin incluir los huecos entre partículas y los poros del sólido.

En el caso de las resinas poliméricas, la columna se encontraba seca al inicio y se hizo pasar una disolución de NaCl a través de ella. En la Figura 4.5, se presenta la curva de desplazamiento del NaCl con agua, que es la curva que se ha utilizado para determinar el volumen muerto de la instalación cuando se trabaja con la resina SP-207.

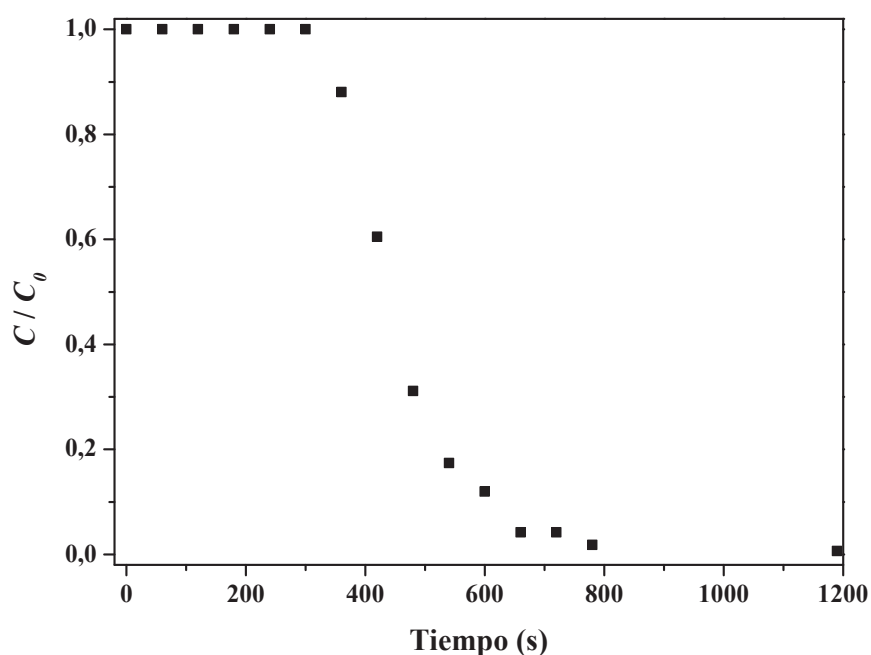


Figura 4.5 Curva de desplazamiento de NaCl sobre lecho de resina SP-207

El tiempo de residencia medio se obtuvo con un balance de materia alrededor de la instalación:

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} \frac{C}{C_0} dt = 466 \text{ s} \simeq 7,77 \text{ min}$$

$$V_M = \bar{t} Q_V = 7,77 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \simeq 7,77 \text{ ml}$$

Para el cálculo de las capacidades de adsorción de las resinas se tomó como referencia el volumen total del lecho de adsorbente incluyendo el sólido y los huecos entre partículas (V_L). El volumen muerto calculado (Figura 4.6) está constituido por: V_T (volumen tubos), V_B (volumen libre del lecho de bolas de vidrio) y V_V (volumen libre varilla de vidrio). El volumen muerto (V_M) utilizado para determinar las capacidades de adsorción de etanol y agua en la instalación, sin tener en cuenta el volumen libre del lecho de adsorbente, es:

$$V_T + V_B + V_V = V_M - V_L = 7,77 - \pi r^2 L \varepsilon_L = 4,24 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \hat{>} 4,24 \text{ ml}$$

donde, r es el radio del lecho (m), L es la longitud del lecho (m) y ε_L es la porosidad del lecho de adsorbente.

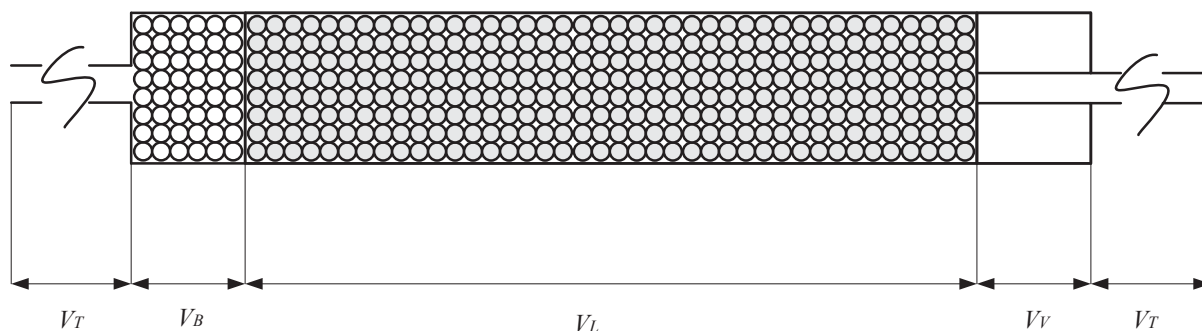


Figura 4.6 Esquema de las secciones del lecho adsorbente de resina

En la Tabla 4.1 se recogen los valores de volumen muerto de la instalación calculados para cada uno de los adsorbentes.

Tabla 4.1 Volumen muerto medido para cada adsorbente

Adsorbente	$V_M \cdot 10^6$ (m ³)
Resina SP-70	4,24
Resina SP-207	4,24
Zeolita beta	8,28
Carbón activado BPL	9,64

Las diferencias que se observan en la Tabla 4.1 para las resinas poliméricas y los demás adsorbentes responden a que los volúmenes de control son distintos. Esta distinción entre los volúmenes de control se debe a que, en el caso de las resinas, no se puede distinguir la fase fluida de la adsorbida.

4.2.2. Medida de las isotermas de adsorción

La forma más común de definir el equilibrio de adsorción es mediante las isotermas de adsorción. Para ello se necesita conocer la capacidad de adsorción del adsorbente a cada concentración de la disolución alimentada a una temperatura determinada. Para el cálculo de las capacidades de adsorción se aplicaron los siguientes balances de materia en los que el etanol se identifica como componente 1 y el agua como componente 2.

Las isotermas de adsorción se determinaron a una temperatura de 35°C, temperatura a la que tienen lugar en la práctica los procesos de fermentación de los que se obtienen las mezclas etanol-agua. De esta forma, el proceso de separación de las mezclas etanol-agua procedentes de la fermentación no requiere de acondicionamiento térmico previo de las mismas.

En la Tabla 4.2 se presentan las propiedades del lecho adsorbente para cada uno de los adsorbentes empleados. Los datos se han obtenido de la caracterización por adsorción de nitrógeno a 77K y porosimetría de mercurio (Capítulo III. Apartado 3.2.2) y de medidas experimentales.

Tabla 4.2 Propiedades de los lechos adsorbentes (longitud: 10 cm; diámetro: 1,05 cm)

Propiedad	SP-70	SP-207	Zeolita Beta	Carbón Activado BPL
Densidad partícula (kg·m ⁻³)	430	650	718	770
Masa adsorbente (kg)	2,637·10 ⁻³	3,329·10 ⁻³	4,374·10 ⁻³	3,83·10 ⁻³
Porosidad partícula	0,413	0,605	0,550	0,4248
Porosidad lecho	0,267	0,407	0,2965	0,4283
Tamaño de partícula (μm)	400	350	250-500	250-500

Balances de materia cuando se utilizan las resinas SP-70 y SP-207

En los experimentos llevados a cabo con las resinas, el lecho estaba seco al inicio (no se requería de acondicionamiento de temperatura tras la regeneración en el ciclo anterior, ya que la temperatura era constante en todas las etapas del proceso cíclico) y tan sólo había aire en el espacio entre partículas y en su interior.

- *Balance total en la instalación:*

$$F_{entra} - F_{sale} = \frac{dW}{dt} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

El caudal másico que entra en la columna, F_{entra} (kg·s⁻¹), se puede determinar con la densidad de la mezcla etanol-agua alimentada (ρ_F en kg·m⁻³) y el caudal volumétrico Q_V (constante en 1 ml·min⁻¹):

$$F_{sale} = \rho_F Q_V - \frac{dW}{dt} \quad (\text{Ec. 4.4})$$

donde ρ_F se determina mediante la ecuación 4.5 ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) y, es función de la temperatura (T en $^{\circ}\text{C}$) y la fracción másica de etanol ($x_{1 \text{ entra}}$) (Pérez O. et al., 2010). El término dW/dt se obtiene derivando la curva $W(t)$, que es la evolución del peso de líquido en la instalación medido experimentalmente:

$$\rho_F = 1003,98 - 0,35 T - 96,79 x_1^2 - 100,06 x_1 - 1,39 x_1 T + 0,86 x_1^2 T \quad (\text{Ec. 4.5})$$

- *Balance de etanol (1) en la instalación:*

$$m_{1 \text{ entra}} - m_{1 \text{ sale}} = m_{1 \text{ retenida}} - m_{1 \text{ inicio}} \quad (\text{Ec. 4.6})$$

La masa de etanol retenida en la columna al inicio es nula (la columna está llena del adsorbente y aire), por tanto, $m_{1 \text{ inicio}} = 0$. El término que se necesita para conocer la capacidad de adsorción es la masa de etanol retenida en la columna una vez saturado, $m_{1 \text{ retenida}}$:

$$m_{1 \text{ retenida}} = \int_0^{t_F} F_{\text{entra}} x_{1 \text{ entra}} dt - \int_0^{t_F} F_{\text{sale}} x_{1 \text{ sale}} dt \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde $x_{1 \text{ entra}}$ es la fracción másica de etanol de entrada, constante para cada experimento, y $x_{1 \text{ sale}}$ es la fracción másica de etanol a la salida de la columna, la cual varía con el tiempo y se determina a partir de la curva de rotura. Sustituyendo la ecuación 4.4 en la ecuación 4.7, se obtiene:

$$m_{1 \text{ retenida}} = F_{\text{entra}} x_{1 \text{ entra}} t_F - \int_0^{t_F} F_{\text{sale}} x_{1 \text{ sale}} dt \quad (\text{Ec. 4.8})$$

donde t_F es el tiempo de saturación (s) en el que la concentración de salida y entrada son iguales.

- *Balance de agua (2) en la instalación:*

$$\Delta m_{\text{instalación}} = m_{1 \text{ retenida}} + m_{2 \text{ retenida}} \quad (\text{Ec. 4.9})$$

De la misma forma que se ha realizado el balance de etanol en la instalación, se ha realizado un balance de agua para determinar la cantidad de agua retenida por el adsorbente. La disolución alimentada se componía únicamente de etanol y agua, por tanto, lo que no fuera etanol, sería agua. Esto permitió simplificar el balance, ya que, a partir del valor del incremento de masa en la instalación y la masa de etanol retenida, se puede conocer la masa de agua retenida:

$$m_{2 \text{ retenida}} = \Delta m_{\text{instalación}} - m_{1 \text{ retenida}}$$

- *Capacidad de etanol y agua en la columna:*

El etanol y el agua retenidos en la instalación se repartieron entre el lecho de adsorbente ($m_{i\ COLUMNA}$) y el volumen muerto ($m_{i\ VM}$).

La masa de etanol o agua retenida en el volumen muerto de la instalación ($m_{i\ VM}$) se determinó mediante el volumen muerto de la misma (ecuación 4.10):

$$m_{i\ VM} = \rho_F x_{i\ entra} V_M \quad (\text{Ec. 4.10})$$

La masa de etanol o agua retenida en la columna ($m_{i\ COLUMNA}$) hace referencia al fluido retenido en los huecos entre partículas del lecho de resina (L : 10 cm) y al retenido en los poros de la misma:

$$m_{i\ COLUMNA} = m_{i\ retenido} - m_{i\ VM} \quad (\text{Ec. 4.11})$$

A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para un experimento en el que se alimenta una disolución al 40% w/w en etanol ($x_{I\ entra} = 0,4$), sobre la resina polimérica SP-70.

- Sustituyendo en el primer término de la ecuación 4.8:

$$F_{entra} x_{I\ entra} t_F = 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ kg ml}^{-1} \cdot 1 \text{ ml min}^{-1} \cdot 0,4 \cdot 18 \text{ min} = 6,63 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

siendo $t_F = 18 \text{ min}$ (1080 s), tiempo en el que la concentración de etanol a la salida es constante e igual a la de entrada (Figura 4.7).

- El segundo término de la ecuación 4.8 es:

$$\int_0^{t_F} \left(\frac{dW}{dt} - \rho_A Q_V \right) x_{I\ sale} dt$$

Para resolver esta integral se necesita el término dW/dt y $x_{I\ sale}$. El valor de la derivada se toma de los datos de variación de la masa de la columna con el tiempo (registrados). En la Figura 4.7a se presenta la variación de la masa de la columna con el tiempo para el experimento y, en la Figura 4.7b se presentan los valores de dW/dt .

La masa aumenta progresivamente a medida que el lecho se llena con la corriente de alimento ($x_{I\ entra} = 0,4$) y una vez se ha llenado completamente el lecho, la masa se mantiene constante (siendo la masa alimentada igual a la que sale).

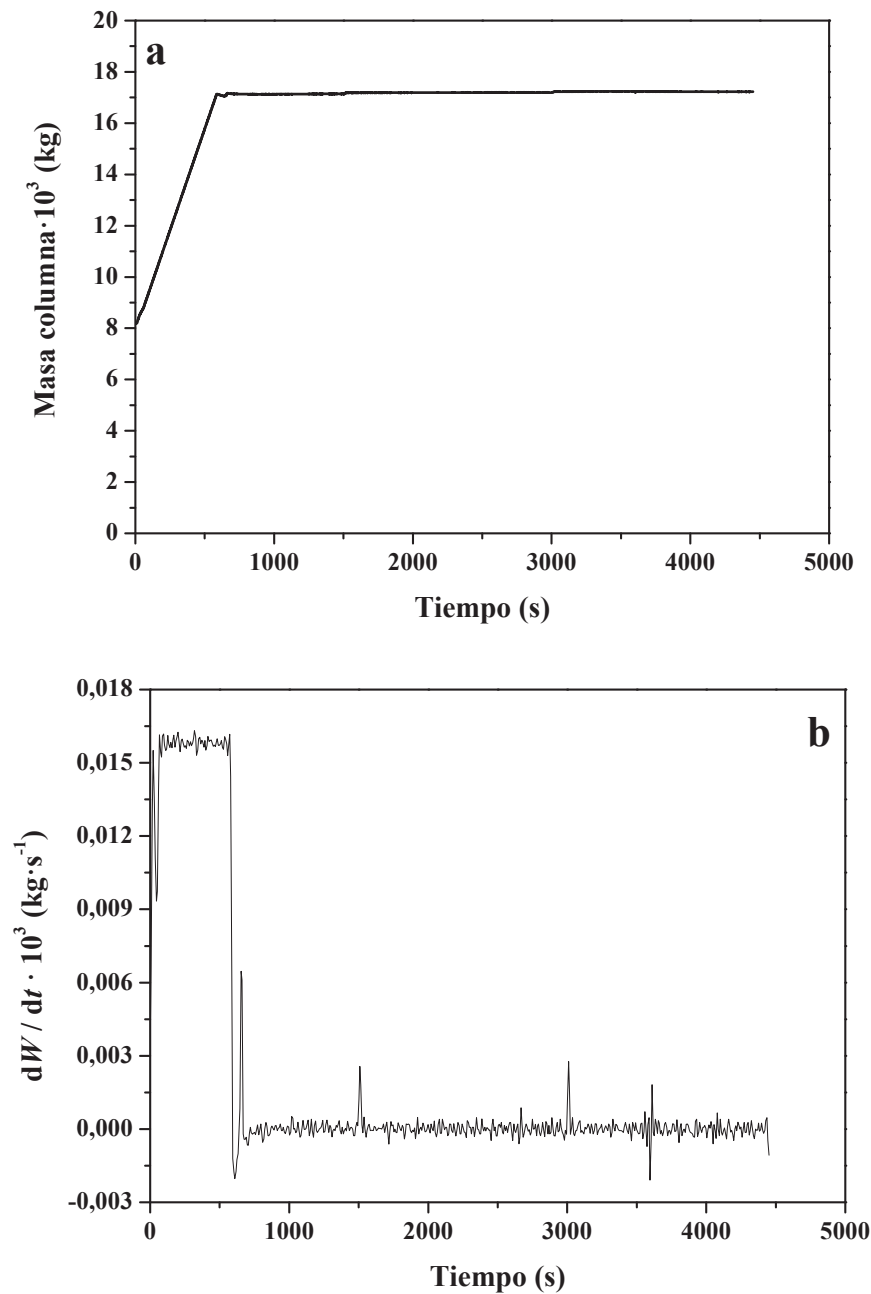


Figura 4.7 Variación de la masa de la columna con el tiempo (a) y su derivada (b) ($x_{1\text{ entra}}=0,4$, SP-70)

En la Figura 4.7b se aprecia la variación de la masa con el tiempo ($1,5 \cdot 10^{-5}$ kg \cdot s $^{-1}$), hasta aproximadamente 600 s en los que el lecho se ha llenado completamente y la variación de la masa en la columna a partir de ese momento es prácticamente nula.

De la curva de rotura se obtiene el valor de la fracción másica de etanol a la salida ($x_{1\text{ sale}}$) en función del tiempo (Figura 4.8).

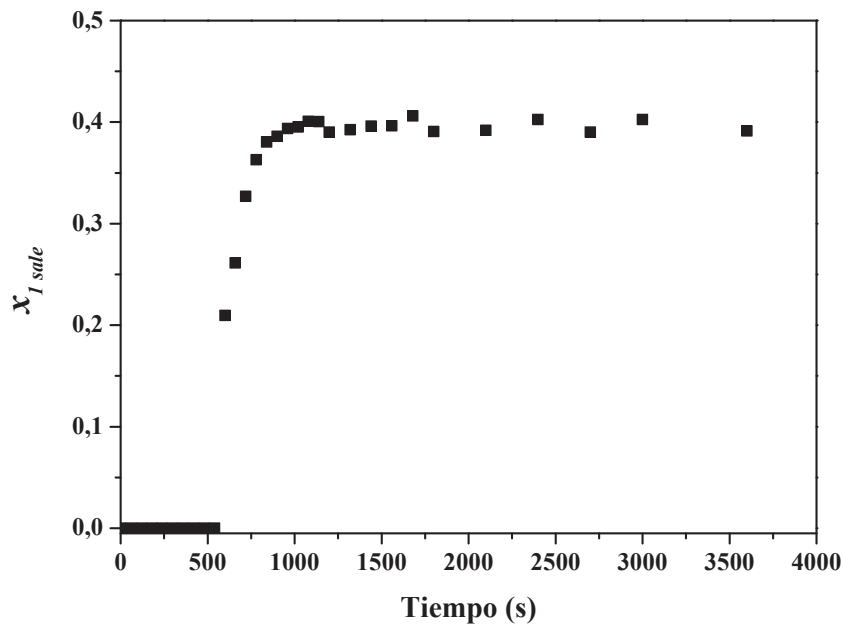


Figura 4.8 Curva de rotura de etanol ($x_{I \text{ entra}} = 0,4$) sobre la resina SP-70

Se determina el producto $(dW/dt - \rho_A Q_V) x_{I \text{ sale}}$, que posteriormente se integra entre el tiempo inicial (t_0) y el tiempo final (t_F).

- Conocido el valor de la integral se determina la masa de etanol retenida (ecuación 4.8), siendo para este experimento:

$$m_{1 \text{ retenida}} = 6,63 \cdot 10^{-3} - 2,65 \cdot 10^{-3} = 3,98 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

- La masa de agua retenida en la columna se puede determinar a partir de la de etanol y del incremento de masa de la columna (ecuación 4.9):

$$m_{2 \text{ retenida}} = 8,95 \cdot 10^{-3} - 3,98 \cdot 10^{-3} = 4,97 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

sustituyendo en la ecuación 4.10 se obtiene la masa de etanol y agua retenida en el volumen muerto:

$$m_{1 \text{ VM}} = 0,92 \cdot 10^{-3} \cdot 0,4 \cdot 4,24 = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

$$m_{2 \text{ VM}} = 0,92 \cdot 10^{-3} \cdot 0,6 \cdot 4,24 = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

- Por último, se obtiene la masa de etanol y agua retenida en la columna (ecuación 4.11):

$$m_{1 \text{ COLUMNA}} = 3,98 \cdot 10^{-3} - 1,56 \cdot 10^{-3} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

$$m_{2 \text{ COLUMNA}} = 4,97 \cdot 10^{-3} - 2,34 \cdot 10^{-3} = 2,62 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

Los datos obtenidos para los experimentos realizados sobre las resinas poliméricas SP-70 y SP-207 se presentan en las Tablas 4.3 y 4.4.

Tabla 4.3 Valores obtenidos en el balance de etanol y agua sobre la resina SP-70. T : 35°C y Q_V : 1 ml·min⁻¹

$x_{1 \text{ entra}}$	$m_{1 \text{ COLUMNA}} \cdot 10^3$ (kg)	$m_{2 \text{ COLUMNA}} \cdot 10^3$ (kg)
0,1	0,71	3,74
0,2	1,40	3,55
0,3	1,71	3,19
0,4	2,42	2,62
0,5	2,56	2,18
0,7	3,99	1,03
0,8	4,41	0,75
0,9	5,10	0,35
0,95	4,25	0,03
1	3,87	0,00

Tabla 4.4 Valores obtenidos en el balance de etanol y agua sobre la resina SP-207. T : 35°C y Q_V : 1 ml·min⁻¹

$x_{1 \text{ entra}}$	$m_{1 \text{ COLUMNA}} \cdot 10^3$ (kg)	$m_{2 \text{ COLUMNA}} \cdot 10^3$ (kg)
0,06	0,39	3,06
0,08	0,53	3,13
0,1	0,69	2,99
0,2	1,33	2,59
0,3	1,63	2,29
0,4	2,03	2,13
0,5	2,43	1,83
0,8	3,69	0,39
1	4,16	0,00

Balances de materia para la zeolita beta y el carbón activado BPL

Cuando se emplean estos adsorbentes la etapa de regeneración final del lecho en el proceso cíclico se lleva a cabo con flujo de aire y un aumento de temperatura. Para enfriar el lecho antes de una nueva etapa de adsorción se introduce agua, de modo que el lecho inicialmente tendrá agua en su interior. Por ello, el balance de agua se realiza de forma diferente que en las resinas; en cambio, el balance de etanol no se ve afectado. Mientras que en las resinas se determina la masa de etanol retenido en columna (ecuación 4.11), en la zeolita beta y el carbón activado BPL se determina la masa de etanol adsorbido (en microporos).

- Balance de agua (2) en la instalación:

$$m_{2\text{ entra}} - m_{2\text{ sale}} = m_{2\text{ retenida}} - m_{2\text{ inicio}} \quad (\text{Ec. 4.12})$$

La masa de agua retenida en la columna al inicio del experimento ($m_{2\text{ inicio}}$) se determina por diferencia entre la columna seca ($m_{\text{inst } 0h}$) y cuando se encuentra saturada de agua tras dos horas alimentando un caudal de $1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ($m_{\text{inst } 2h}$). Se determina la cantidad de agua retenida resolviendo la ecuación 4.8 modificada para el agua:

$$m_{2\text{ retenida}} = F_{\text{entra}} x_{2\text{ entra}} t_F - \int_0^{t_F} F_{\text{sale}} x_{2\text{ sale}} dt + m_{2\text{ inicio}} \quad (\text{Ec. 4.13})$$

A modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para un experimento en el que se alimenta una disolución al 30% w/w en etanol ($x_{1\text{ entra}} = 0,3$), sobre carbón activado BPL.

- Sustituyendo en el primer término de la ecuación 4.8:

$$F_{\text{entra}} x_{1\text{ entra}} t_F = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg ml}^{-1} \cdot 1 \text{ ml min}^{-1} \cdot 0,3 \cdot 20 \text{ min} = 5,65 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

siendo $t_F = 20 \text{ min}$, tiempo en el que la concentración de etanol a la salida es constante e igual a la de entrada.

- De la misma forma que para los experimentos sobre resina, se calcula el segundo término de la ecuación 4.8:

$$\int_0^{t_F} \left(\frac{dW}{dt} - \rho_A Q_V \right) x_{1\text{ sale}} dt = 2,03 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

El término dW/dt se determina a partir de la derivada de la curva de variación de masa con el tiempo (Figura 4.9b).

La variación de la masa de la columna se presenta en la Figura 4.9a. En estos experimentos la columna se encuentra llena de agua al inicio. Al introducir la corriente de alimento ($x_{1\text{ entra}} = 0,3$), el etanol desplaza al agua que llena la columna y hace disminuir la masa de la columna al tener una menor densidad. Cuando la disolución alimento ha desplazado completamente al agua la masa de la columna se estabiliza.

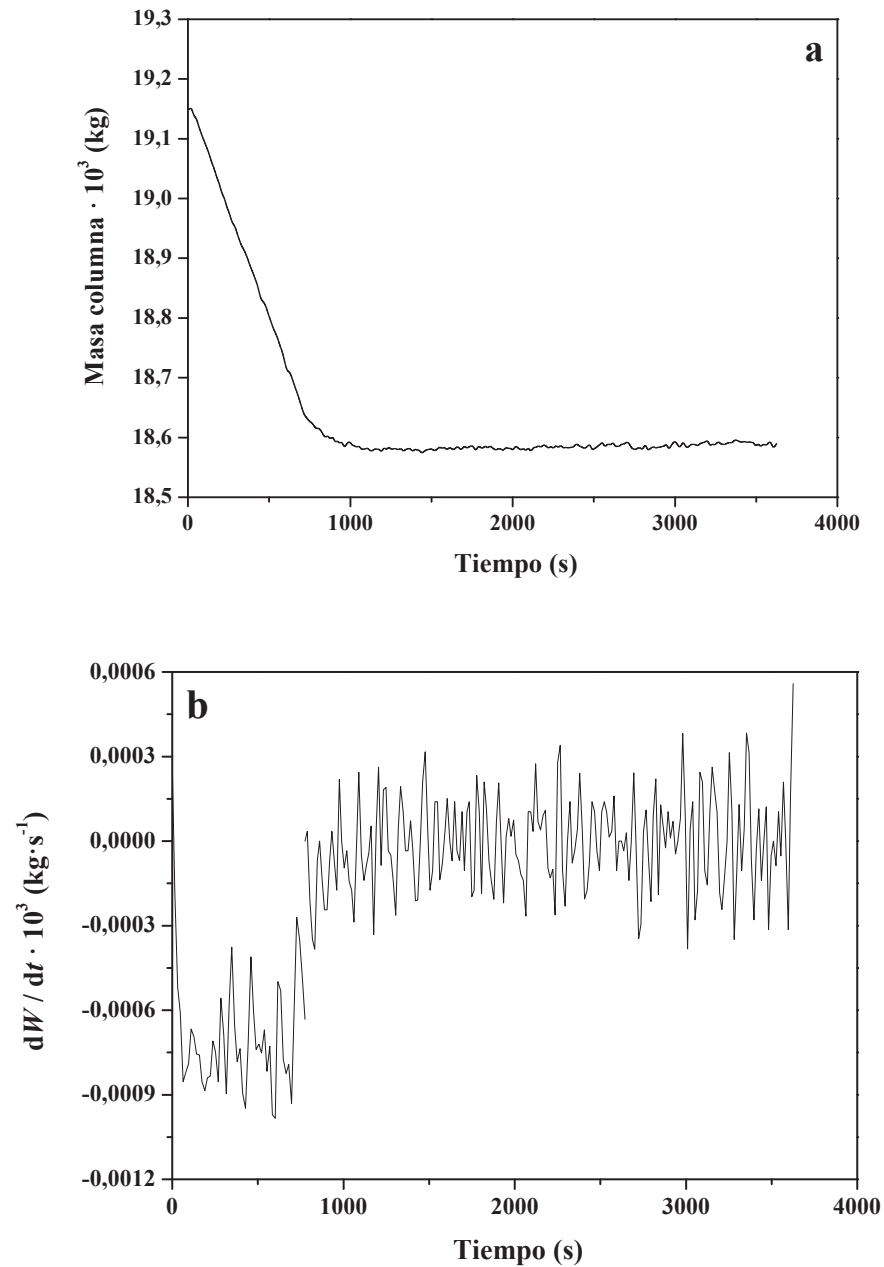


Figura 4.9 Variación de la masa de la columna con el tiempo (a) y su derivada (b) ($x_{I\ entra}=0,3$, carbón activado BPL)

En la Figura 4.9b se aprecia la variación de la masa con el tiempo ($-7,5 \cdot 10^{-4}\ kg \cdot s^{-1}$), hasta aproximadamente 600 s, en los que el lecho se ha llenado completamente. A partir de ese momento la variación de la masa en la columna es prácticamente nula.

De la curva de rotura se obtiene el valor de la fracción másica de etanol a la salida ($x_{I\ sale}$) en función del tiempo (Figura 4.10).

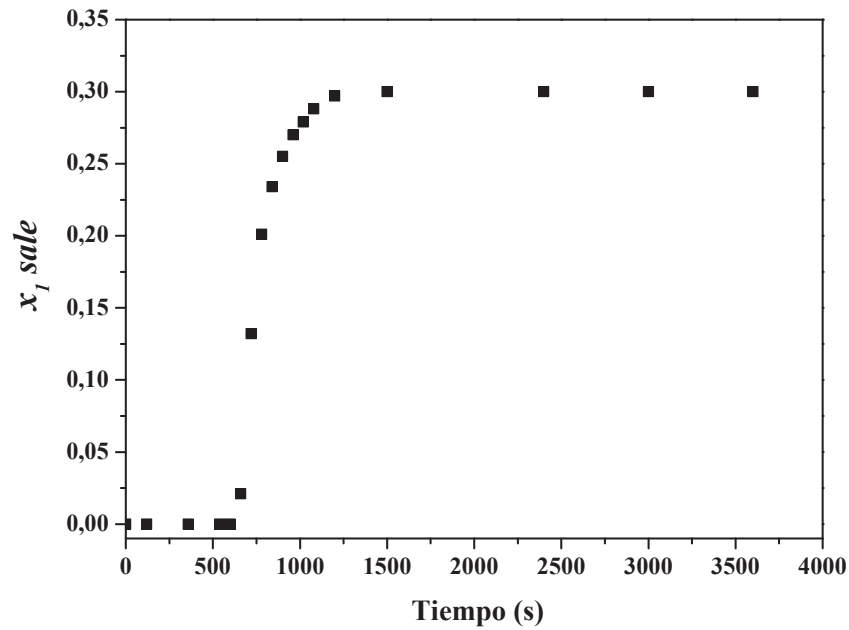


Figura 4.10 Curva de rotura de etanol ($x_{1_entra} = 0,3$) sobre el carbón activado BPL

- Finalmente, se determina la masa de etanol retenida en la instalación y la masa adsorbida (microporos) (ecuación 4.14):

$$m_{1_retenida} = 5,65 \cdot 10^{-3} - 2,03 \cdot 10^{-3} = 3,62 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

$$m_{1_ADSORBIDA} = m_{1_retenida} - m_{1_VM} = 3,62 \cdot 10^{-3} - 2,72 \cdot 10^{-3} = 8,9 \cdot 10^{-4} \text{ kg EtOH} \quad (\text{Ec. 4.14})$$

La masa de agua retenida al inicio del experimento es $11,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$ ($m_{inst\ 0h} = 7,98 \text{ g}$; $m_{inst\ 2h} = 19,15 \text{ g}$).

- Sustituyendo en el primer término de la ecuación 4.13:

$$F_{entra} x_{2_entra} t_F = 9,4 \cdot 10^{-4} \text{ kg ml}^{-1} \cdot 1 \text{ ml min}^{-1} \cdot 0,7 \cdot 20 \text{ min} = 13,2 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

- El segundo término de la ecuación 4.13:

$$\int_0^{t_F} \left(\frac{dW}{dt} - \rho_A Q_V \right) x_{2_sale} dt = 17,50 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

- Se determina la masa de agua retenida y la adsorbida (ecuación 4.14) en la instalación para este experimento:

$$m_{2_retenida} = 13,2 \cdot 10^{-3} + 11,17 \cdot 10^{-3} - 17,50 \cdot 10^{-3} = 6,84 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

$$m_{2_ADSORBIDA} = 6,84 \cdot 10^{-3} - 6,35 \cdot 10^{-3} = 4,94 \cdot 10^{-4} \text{ kg H}_2\text{O}$$

Para establecer una comparación entre los adsorbentes estudiados se necesitó calcular la masa retenida en la columna ($m_{i_COLUMNA}$) para la zeolita beta y el carbón activado BPL, que es

la adsorbida en microporos ($m_{i\text{ ADSORBIDA}}$) además de la retenida en los macroporos y huecos del lecho ($m_{i\text{ HUECOS}}$), para ello se utilizaron las ecuaciones 4.15 y 4.16:

$$m_{i\text{ HUECOS}} = W_{\text{ADS}} \frac{\rho_A x_{i\text{ entra}}}{\rho_P} \left(\frac{\varepsilon_L + \varepsilon_P (1 - \varepsilon_L)}{1 - \varepsilon_L} \right) \quad (\text{Ec. 4.15})$$

$$m_{i\text{ COLUMNA}} = m_{i\text{ ADSORBIDA}} + m_{i\text{ HUECOS}} \quad (\text{Ec. 4.16})$$

donde W_{ADS} es la masa de adsorbente (kg), ρ_P es la densidad del adsorbente ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) y ε_L y ε_P son las porosidades del lecho y de partícula, respectivamente.

En el ejemplo planteado anteriormente, para un experimento sobre carbón activado BPL al que se alimenta una disolución al 30% w/w en etanol ($x_{I\text{ entra}} = 0,3$), la masa de etanol y agua retenidas en la columna (ecuaciones 4.15 y 4.16) son:

$$m_{1\text{ COLUMNA}} = 8,9 \cdot 10^{-4} + 1,7 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

$$m_{2\text{ COLUMNA}} = 4,9 \cdot 10^{-4} + 3,85 \cdot 10^{-3} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg H}_2\text{O}$$

Los resultados obtenidos para los experimentos realizados sobre carbón activado BPL y zeolita beta se presentan en las Tablas 4.5 y 4.6.

Tabla 4.5 Valores obtenidos del balance de etanol y agua sobre carbón activado BPL. T : 35°C y Q_V : 1 ml·min⁻¹

$X_{I\text{ entra}}$	$m_{1\text{ retenida}} \cdot 10^3$ (kg)	$m_{2\text{ retenida}} \cdot 10^3$ (kg)
0,08	1,55	8,95
0,1	1,46	9,06
0,2	2,41	7,51
0,3	3,62	6,84
0,5	5,17	3,69
0,9	6,98	1,21
1	7,89	0,00

Tabla 4.6 Valores obtenidos del balance de etanol y agua sobre la zeolita beta. T : 35°C y Q_V : 1 ml·min⁻¹

$X_{I\text{ entra}}$	$m_{1\text{ retenida}} \cdot 10^3$ (kg)	$m_{2\text{ retenida}} \cdot 10^3$ (kg)
0,1	1,06	7,90
0,1	1,14	7,92
0,2	1,88	7,09
0,3	3,07	6,22
0,4	3,42	5,61
0,4	3,66	5,32
0,5	3,89	4,46
0,6	4,37	3,65
0,7	4,91	3,05
0,8	5,50	2,33
1	6,32	0,00

Isotermas de adsorción en la columna sobre las resinas SP-70 y SP-207

La medida e interpretación de la adsorción de mezclas líquidas en un sólido adsorbente presenta dificultades ya que las densidades de la fase líquida y de la fase adsorbida son similares. Además, ésta última no se puede medir directamente (Farhadpour F.A. y Bono A., 1996b). Por ello, determinar las cantidades en ambas fases por separado es difícil, ya que hay que definir una frontera nítida entre la fase adsorbida y la fase no adsorbida. El problema se acentúa si el adsorbente es una resina polimérica, porque además de la adsorción en la superficie interna del sólido puede darse un fenómeno de penetración de adsorbato en la matriz polimérica. De forma experimental sólo se puede determinar la cantidad retenida en la columna, tanto adsorbida como no adsorbida (Delgado J.A. et al., 2013).

La capacidad de adsorción, entendida como la relación entre la masa adsorbida en el sólido y la masa de sólido, no se puede determinar, ya que no se puede diferenciar la fase adsorbida de la fase fluida. Por ello, para las resinas se determinará una capacidad análoga, denominada “capacidad de retención en la columna”, la cual sí se puede medir experimentalmente. La capacidad de retención en la columna, $n_{i \text{ COLUMNA}}$ ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$), se define como la masa total retenida en el sólido y los huecos entre partículas dividida entre la masa de adsorbente:

$$n_{i \text{ COLUMNA}} = \frac{m_{i \text{ COLUMNA}}}{W_{\text{ADS}}} \quad (\text{Ec. 4.17})$$

En las Tablas 4.7 y 4.8 se recogen los valores calculados de capacidad de retención en la columna para las resinas SP-70 y SP-207.

Tabla 4.7 Capacidades de retención en la columna para la resina SP-70

$x_{I \text{ entra}}$	$n_{1 \text{ COLUMNA}}$ ($\text{kg EtOH} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$)	$n_{2 \text{ COLUMNA}}$ ($\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$)
0,1	0,27	1,42
0,2	0,53	1,34
0,3	0,64	1,20
0,4	0,92	0,99
0,5	0,96	0,82
0,7	1,51	0,39
0,8	1,67	0,28
0,9	1,93	0,13
0,95	1,60	0,01
1	1,47	0,00

Tabla 4.8 Capacidades de retención en la columna para la resina SP-207 (Delgado J.A. et al., 2013)

$x_{1 \text{ entra}}$	$n_1 \text{ COLUMNA}$ (kg EtOH·kgADS ⁻¹)	$n_2 \text{ COLUMNA}$ (kg H ₂ O·kgADS ⁻¹)
0,06	0,12	0,92
0,08	0,16	0,94
0,1	0,21	0,90
0,2	0,40	0,78
0,3	0,49	0,69
0,4	0,61	0,64
0,5	0,73	0,55
0,8	1,11	0,12
1	1,25	0,00

La Figura 4.11 muestra la capacidad de retención de etanol en la columna a 35°C sobre las resinas SP-70 y SP-207. Se observa que la capacidad de retención de etanol en la columna para la resina SP-70 es mayor que para la resina SP-207. Según la teoría del movimiento del soluto, una mayor curvatura en la isoterma de adsorción conduce a frentes de adsorción más bruscos con una zona de transferencia de materia más corta (Wankat R.T., 1996). Por tanto, si se comparan la curvatura de las capacidades de retención para ambas resinas es de esperar mejores resultados para la resina SP-207.

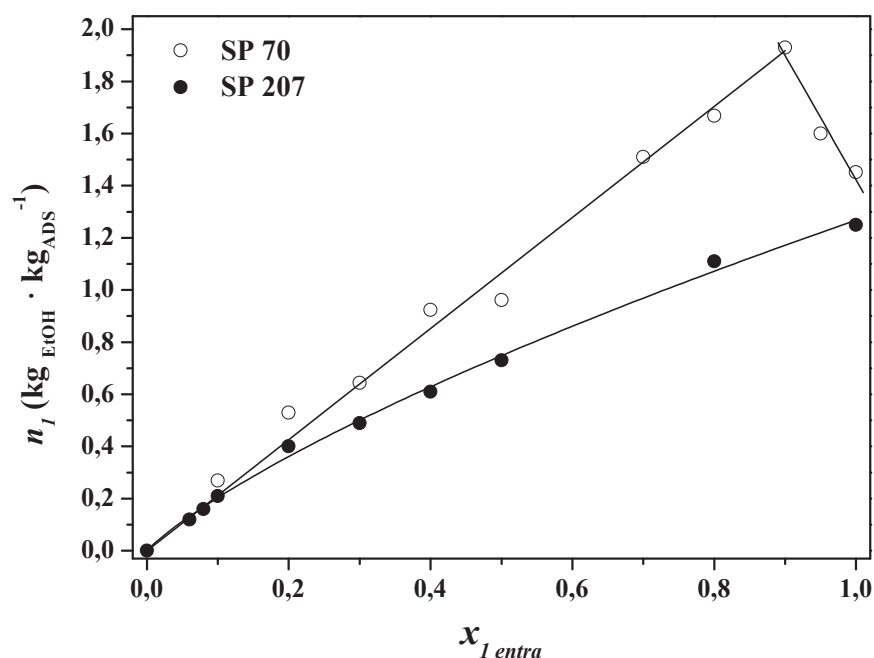


Figura 4.11 Capacidades de retención de etanol en la columna para las resinas SP-70 y SP-207

En la Figura 4.12 se presentan las capacidades de retención de agua en la columna, de la misma forma que ocurría en el equilibrio de adsorción del etanol, la capacidad de retención es mayor para la resina SP-70.

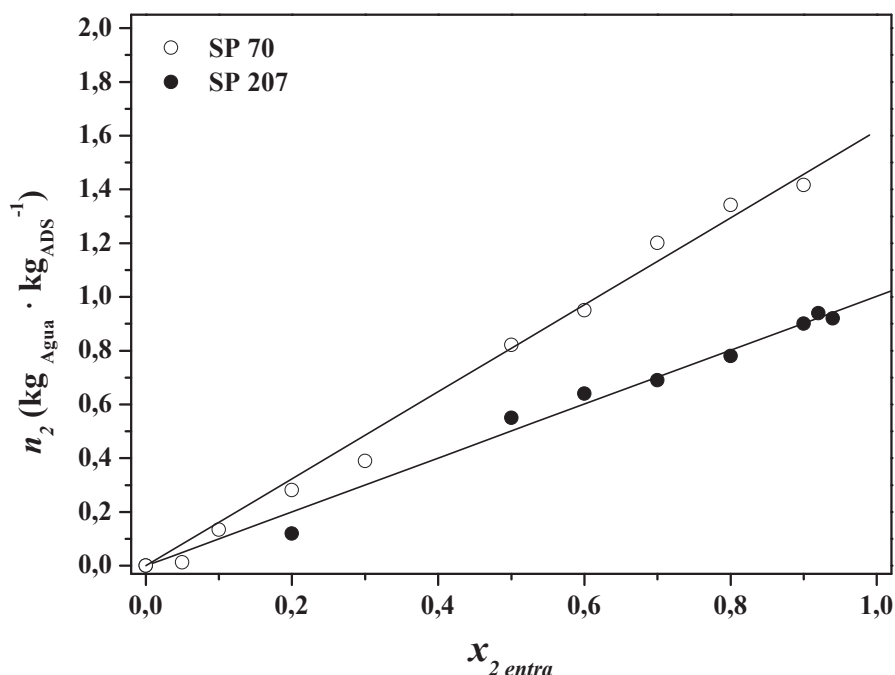


Figura 4.12 Capacidades de retención de agua en la columna para las resinas SP-70 y SP-207

Los parámetros de las isothermas de adsorción de etanol y de agua en la columna a 35°C sobre los sólidos ensayados se obtuvieron del ajuste de los datos experimentales de capacidad de retención en la columna ($n_i \text{ COLUMNA}$) con la concentración alimentada (x_i). Para la resina SP-70, tanto la isoterma de adsorción en la columna de etanol como la de agua se ajustan a una ecuación tipo Redlich-Peterson, al igual que la isoterma de etanol para la resina SP-207. En cambio, la isoterma de adsorción de agua en la columna para la resina SP-207 se ajusta a una ecuación lineal:

$$\left. \begin{aligned} n_{1 \text{ COLUMNA}} \text{ (kg EtOH} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}) &= \frac{3,8312 x_1}{1 + 2,0234 x_1^{0,3737}} & r^2 : 0,996 \\ n_{2 \text{ COLUMNA}} \text{ (kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}) &= 0,995 x_2 & r^2 : 0,953 \end{aligned} \right\} \text{SP-207} \quad (\text{Ec. 4.18})$$

$$\left. \begin{aligned} n_{1 \text{ COLUMNA}} \text{ (kg EtOH} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}) &= \frac{2,1597 x_1}{1 + 0,4698 x_1^{25}} & r^2 : 0,996 \\ n_{2 \text{ COLUMNA}} \text{ (kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}) &= \frac{1,7438 x_2}{1 + 1,8442 x_2^{20,4582}} & r^2 : 0,948 \end{aligned} \right\} \text{SP-70} \quad (\text{Ec. 4.19})$$

Isotermas de adsorción sobre la zeolita beta y el carbón activado BPL

La separación de las fases no adsorbida (volumen muerto que incluye el volumen de líquido no adsorbido en el sistema) y adsorbida (la diferencia hasta la cantidad total retenida en la columna localizada en los microporos) permite determinar la isoterma de adsorción y la capacidad de adsorción de la columna. Las masas de etanol y agua retenidas en la instalación repartidas entre ambas fases se determinaron mediante la siguiente ecuación:

$$m_{i \text{ retenido}} = q_i W_{ADS} + V_M \rho_A x_{i \text{ entra}} \quad (\text{Ec. 4.20})$$

donde q_i es la capacidad de adsorción en microporos ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{ADS}^{-1}$). La isoterma de adsorción resulta de ajustar los datos de capacidad de adsorción con la concentración alimentada ($q_i = f(x_{i \text{ entra}})$). A partir del ajuste de los datos de masa retenida ($m_{i \text{ retenida}}$) con la concentración alimentada ($x_{i \text{ entra}}$) se determinaron los parámetros de las isotermas de adsorción. Para las isotermas de adsorción de etanol se utiliza un modelo tipo Langmuir (ecuación 4.21) y para las de agua, la isoterma lineal o de Henry (ecuación 4.22):

$$m_{1 \text{ retenido}} = \frac{P_1 x_{1 \text{ entra}}}{1 + P_2 x_{1 \text{ entra}}} W_{ADS} + V_M \rho_A x_{1 \text{ entra}} \quad (\text{Ec. 4.21})$$

$$m_{2 \text{ retenido}} = P_3 x_{2 \text{ entra}} W_{ADS} + V_M \rho_F x_{2 \text{ entra}} \quad (\text{Ec. 4.22})$$

donde P_1 y P_2 son los parámetros de la isoterma de Langmuir para el etanol, P_3 es el parámetro de la isoterma lineal para el agua y ρ_F es la densidad de la disolución alimentada ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) que se calculó mediante la ecuación 4.23, que resultó del ajuste de los datos experimentales disponibles en el *Perry's Handbook* (Maloney J.O., 1998):

$$\rho_F = \frac{\rho_1 x_{1 \text{ entra}}}{1 - a x_{2 \text{ entra}}} + \frac{\rho_2 x_{2 \text{ entra}}}{1 - a x_{1 \text{ entra}}} \quad (\text{Ec. 4.23})$$

donde $\rho_1 = 776 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_2 = 994 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ y $a = 0,03723$ a 35°C .

Se obtuvieron los siguientes parámetros para la zeolita beta mediante el ajuste:

$$\begin{aligned} q_1 (\text{kg EtOH} \cdot \text{kg}_{ADS}^{-1}) &= \frac{3 x_1}{1 + 74 x_1} & r^2 : 0,9540 \\ q_2 (\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{ADS}^{-1}) &= 0,2 (1 - x_1) & r^2 : 0,8950 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 4.24})$$

y para el carbón activado BPL:

$$\begin{aligned} q_1 (\text{kg EtOH} \cdot \text{kg}_{ADS}^{-1}) &= \frac{20 x_1}{1 + 96 x_1} & r^2 : 0,9286 \\ q_2 (\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{ADS}^{-1}) &= 0 (1 - x_1) & r^2 : 0,9843 \end{aligned} \quad (\text{Ec. 4.25})$$

En las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan los datos experimentales de las masas de etanol y agua retenidas para ambos adsorbentes, así como los ajustes al modelo de isoterma propuesto.

Cabe destacar el coeficiente para la isoterma lineal de agua sobre carbón activado BPL. Un coeficiente nulo ajusta de forma precisa los datos experimentales, por lo que se considera que no hay adsorción de agua en el carbón activado BPL y, por tanto, sólo se retiene agua en el volumen muerto. Es importante resaltar que la capacidad de adsorción de etanol en el carbón activado BPL es bastante mayor que en la zeolita beta, siendo la curvatura de la isoterma también mayor. Atribuyéndose todo ello al carácter no polar de la superficie del carbón activado BPL.

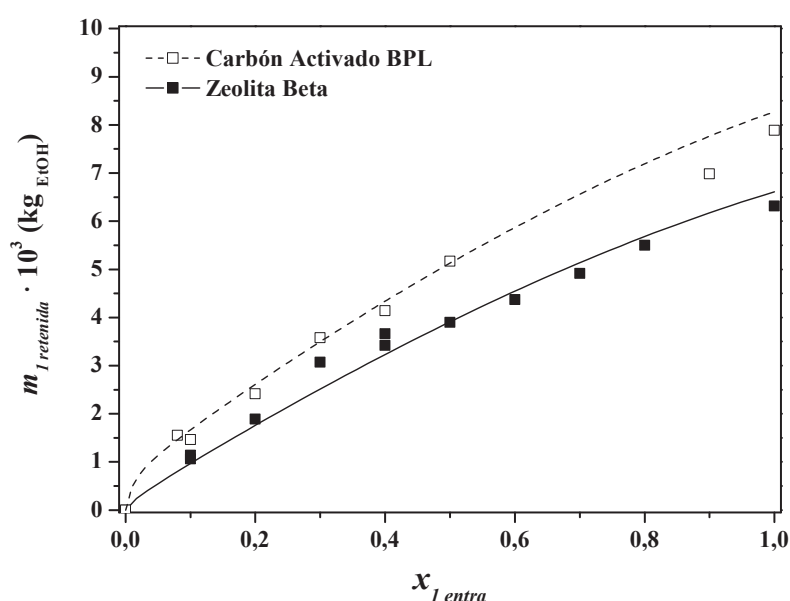


Figura 4.13 Masa de etanol retenida para la zeolita beta y carbón activado BPL

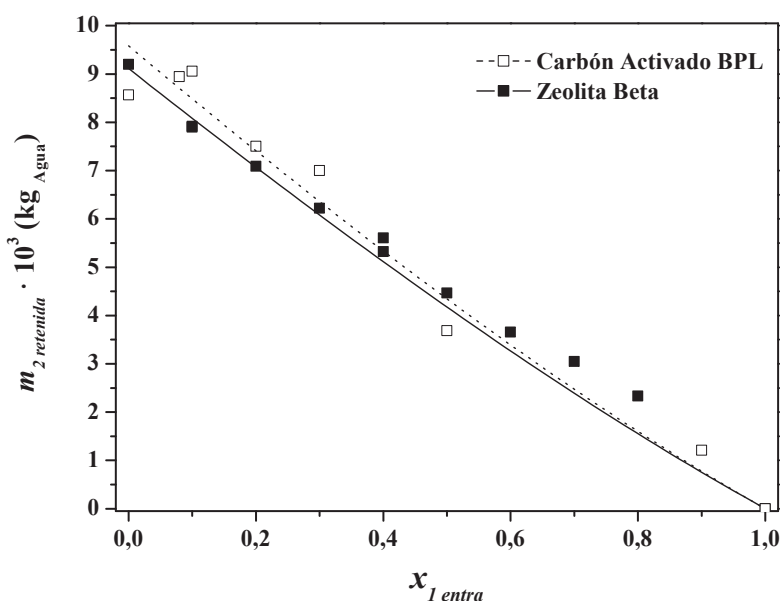


Figura 4.14 Masa de agua retenida para la zeolita beta y carbón activado BPL

Comparativa de los adsorbentes

La comparación de las isothermas de adsorción y las selectividades hacia etanol de los adsorbentes estudiados permiten establecer cuáles serán los que, a priori, proporcionen mejores resultados de cara a la separación de las mezclas etanol-agua.

Las isothermas de adsorción representan el equilibrio de adsorción mediante la relación entre la cantidad adsorbida de adsorbato y la concentración de adsorbato en la fase fluida. En las resinas no es posible diferenciar la cantidad adsorbida de la no adsorbida, lo que hizo necesario el cálculo de una capacidad de adsorción análoga denominada, aquí, como “capacidad de retención en la columna” (masa retenida en el lecho adsorbente, tanto en el sólido como en los huecos entre partículas), la cual sí se puede medir experimentalmente. Para comparar los adsorbentes estudiados se calculó esta capacidad análoga para la zeolita beta y carbón activado BPL (ecuación 4.17).

En las Tablas 4.9 y 4.10 se presentan los resultados de las capacidades de retención de etanol y agua en la columna para los adsorbentes estudiados.

Tabla 4.9 Capacidades de retención de etanol en la columna (n_I en $\text{kg EtOH} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$)

SP-70		SP-207		Carbón activado BPL		Zeolita beta	
$x_{I \text{ entra}}$	$n_I \text{ COLUMNA}$	$x_{I \text{ entra}}$	$n_I \text{ COLUMNA}$	$x_{I \text{ entra}}$	$n_I \text{ COLUMNA}$	$x_{I \text{ entra}}$	$n_I \text{ COLUMNA}$
0,1	0,27	0,06	0,12	0,08	0,33	0,1	0,19
0,2	0,53	0,08	0,16	0,1	0,28	0,1	0,21
0,3	0,64	0,1	0,21	0,2	0,44	0,2	0,33
0,4	0,92	0,2	0,40	0,3	0,67	0,3	0,55
0,5	0,96	0,3	0,49	0,5	0,90	0,4	0,58
0,7	1,51	0,4	0,61	0,9	1,10	0,4	0,64
0,8	1,67	0,5	0,73	1	1,29	0,5	0,65
0,9	1,93	0,8	1,11			0,6	0,71
0,95	1,60	1	1,25			0,7	0,80
1	1,47					0,8	0,90
						1	1,03

Tabla 4.10 Capacidades de retención de agua en la columna (n_2 en $\text{kg H}_2\text{O} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$)

SP-70		SP-207		Carbón activado BPL		Zeolita beta	
$x_{1 \text{ entra}}$	$n_2 \text{ COLUMNA}$	$x_{1 \text{ entra}}$	$n_2 \text{ COLUMNA}$	$x_{1 \text{ entra}}$	$n_2 \text{ COLUMNA}$	$x_{1 \text{ entra}}$	$n_2 \text{ COLUMNA}$
0,1	1,42	0,06	0,92	0,08	1,44	0,1	1,33
0,2	1,34	0,08	0,94	0,1	1,49	0,1	1,34
0,3	1,20	0,1	0,90	0,2	1,20	0,2	1,21
0,4	0,99	0,2	0,78	0,3	1,13	0,3	1,07
0,5	0,82	0,3	0,69	0,5	0,52	0,4	0,98
0,7	0,39	0,4	0,64	0,9	0,24	0,4	0,92
0,8	0,28	0,5	0,55	1	0,00	0,5	0,78
0,9	0,13	0,8	0,12			0,6	0,64
0,95	0,01	1	0,00			0,7	0,56
1	0,00					0,8	0,44
						1	0,00

Las Figuras 4.15 y 4.16 muestran la variación de las capacidades de retención en la columna para etanol y agua con la concentración de etanol en equilibrio para los cuatro adsorbentes estudiados. En el caso del etanol (Figura 4.15), la resina SP-70 presenta mayores capacidades de retención en la columna a concentraciones elevadas de etanol. A concentraciones bajas de etanol (concentraciones típicas de los caldos de fermentación) no se aprecia una clara diferencia entre los adsorbentes.

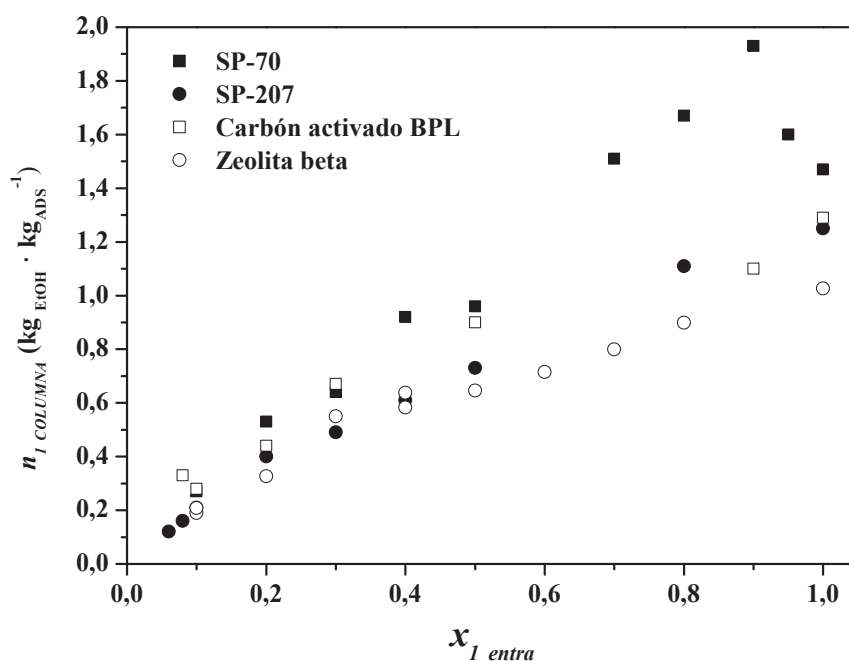


Figura 4.15 Capacidades de retención de etanol en la columna para los adsorbentes estudiados (T: 35°C)

Para el caso del agua (Figura 4.16), la resina SP-207 presenta la menor capacidad de retención en la columna a bajas concentraciones de etanol, lo que la convierte en la más favorable de cara a la separación de las mezclas. El resto de los adsorbentes presentan valores similares en todo el intervalo de concentraciones.

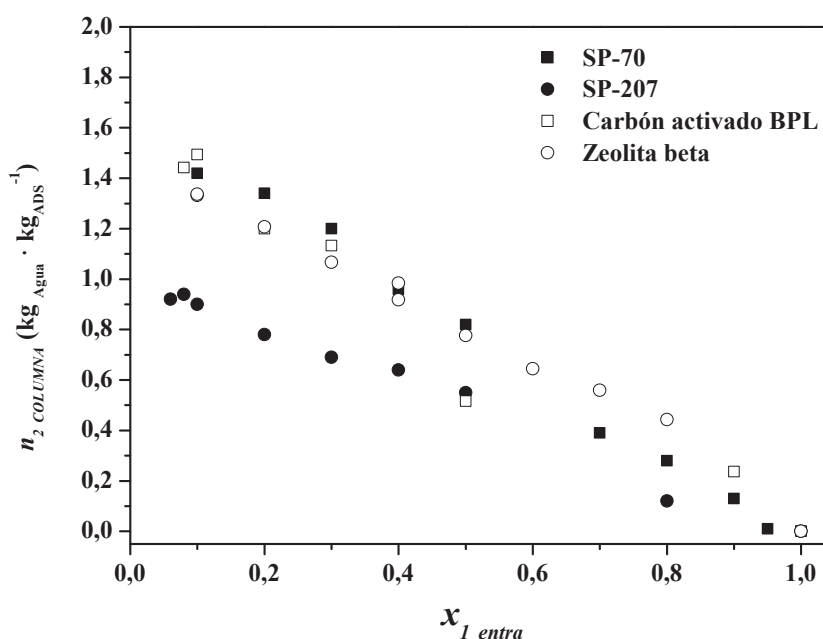


Figura 4.16 Capacidades de retención de agua en la columna para los adsorbentes estudiados (T: 35°C)

La selectividad hacia etanol ($S_{1,2}$) permite medir la afinidad de cada adsorbente hacia el mismo. Se calcularon las selectividades hacia etanol para distintas composiciones del alimento mediante la ecuación 4.26 (Yang R.T., 2003):

$$S_{1,2} = \frac{Y_1 \cdot x_2}{Y_2 \cdot x_1} \quad (\text{Ec. 4.26})$$

donde Y_i es la fracción másica de ambos componentes en la fase adsorbida y x_i es la correspondiente fracción másica en el fluido en equilibrio. Como no se disponía de las fracciones másicas en la fase adsorbida, se utilizaron los valores resultantes de sustituir x_i en las ecuaciones de las isothermas de adsorción en la columna (ecuaciones 4.18 y 4.19) tanto para las resinas como para el carbón activado BPL y la zeolita beta.

En la Tabla 4.11 se presentan los valores calculados de la selectividad hacia etanol para los cuatro adsorbentes estudiados. Las selectividades para las resinas son superiores a la unidad en todos los casos. En cambio, para el carbón activado BPL y la zeolita beta los valores sólo son superiores a la unidad a bajas concentraciones.

La resina SP-207 presenta las mayores selectividades hacia etanol (Delgado J.A. et al., 2013) a pesar de que su capacidad de retención de etanol en la columna no presenta los valores más elevados (Tabla 4.9), lo que se debe a menores valores para las capacidades de retención de agua en la columna a bajas concentraciones de etanol (Figura 4.16), que hacen que la selectividad hacia etanol sea superior a la del resto de adsorbentes. Esto indica que posee una mayor selectividad para la adsorción de etanol diluido como el que se encuentra en caldos de fermentación ($x_{I,entra} \sim 0,1$). Uno de los factores que hace que esta resina sea más hidrofóbica que los otros adsorbentes empleados es la presencia de bromo en su estructura. El bromo es un átomo muy polarizable por lo que favorece las interacciones por dispersión con los adsorbatos y, no tiene momentos dipolares o cuadrupolares por lo que reduce la interacción con el agua. De este modo aumenta la hidrofobicidad.

Tabla 4.11 Valores de selectividad hacia etanol para los adsorbentes estudiados

SP-70		SP-207		Carbón activado BPL		Zeolita beta	
$x_{I,entra}$	$S_{I,2}$	$x_{I,entra}$	$S_{I,2}$	$x_{I,entra}$	$S_{I,2}$	$x_{I,entra}$	$S_{I,2}$
0,1	1,71	0,06	2,32	0,08	1,99	0,1	1,21
0,2	1,58	0,08	2,20	0,1	1,45	0,1	1,30
0,3	1,25	0,1	2,11	0,2	1,28	0,2	1,06
0,4	1,46	0,2	1,84	0,3	1,19	0,3	1,15
0,5	1,17	0,3	1,69	0,5	1,40	0,4	0,91
0,7	1,66	0,4	1,59	0,9	0,64	0,4	1,03
0,8	1,47	0,5	1,51			0,5	0,87
0,9	1,62	0,8	1,35			0,6	0,80
0,95	7,46					0,7	0,69
						0,8	0,59

La resina SP-70 y el carbón activado BPL presentan valores similares en el intervalo de bajas concentraciones de etanol, disminuyendo considerablemente con el aumento de la concentración para el carbón activado BPL. Para la resina SP-70, la subida observada en los puntos de alta concentración (a partir de $x_{I,entra} = 0,7$) se debe al máximo observado en la isoterma del etanol, debido a un distinto mecanismo de mojado de esta resina con respecto a la SP-207.

Por último, la zeolita beta presenta las menores selectividades hacia etanol en todo el intervalo de concentraciones. La baja selectividad observada para la zeolita beta se puede justificar por su elevado contenido en aluminio (Capítulo 3. Tabla 3.3) probablemente debido a la presencia del aglomerante. Lo que confiere al adsorbente un carácter más polar y, por lo tanto, menos hidrofóbico de lo esperado.

En términos generales para los adsorbentes estudiados se observa una disminución de la selectividad con el aumento de la concentración de etanol en el alimento (Figura 4.17). Los mayores valores de selectividad hacia etanol se obtuvieron para la resina SP-207.

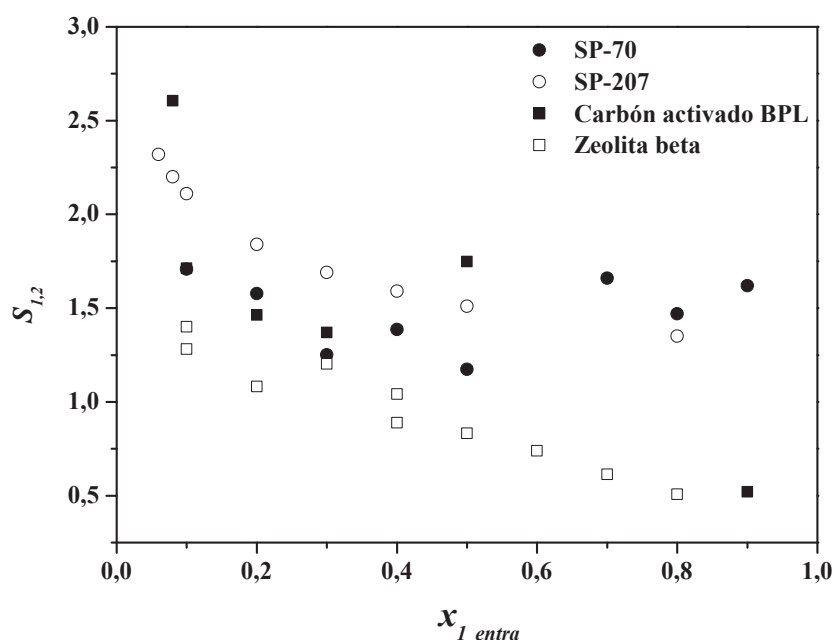


Figura 4.17 Selectividades hacia etanol para los adsorbentes estudiados

4.2.3. Experimentos de lavado con etanol

En la etapa de lavado se elimina el agua retenida en la columna que es desplazada por etanol. Se realizaron experimentos alimentando una corriente de etanol absoluto al lecho saturado con una mezcla etanol-agua (entre el 10% y 40%) para estudiar la etapa de lavado. Se registró la variación de la masa y temperatura de la columna y se analizó el contenido en agua de las muestras del efluente, empleando la metodología expuesta anteriormente.

A continuación, se muestran a modo de ejemplo los resultados obtenidos en la etapa de lavado para un experimento en el que se lavó con etanol absoluto un lecho de carbón activado BPL saturado con una disolución al 40% w/w en etanol y un lecho de resina SP-70 saturado con un 10% w/w de etanol. La evolución de la masa de la columna con el tiempo se presenta en la Figura 4.18. Se aprecia la caída de la masa que se corresponde con el desplazamiento de agua por etanol (menor densidad). En el caso de la resina SP-70 además, se observa una subida progresiva de la masa a partir de la salida del agua, que se corresponde con la entrada del etanol en los huecos donde el agua no entraba y en los poros donde hay aire retenido en el sólido (aire que entra al lecho disuelto en el agua).

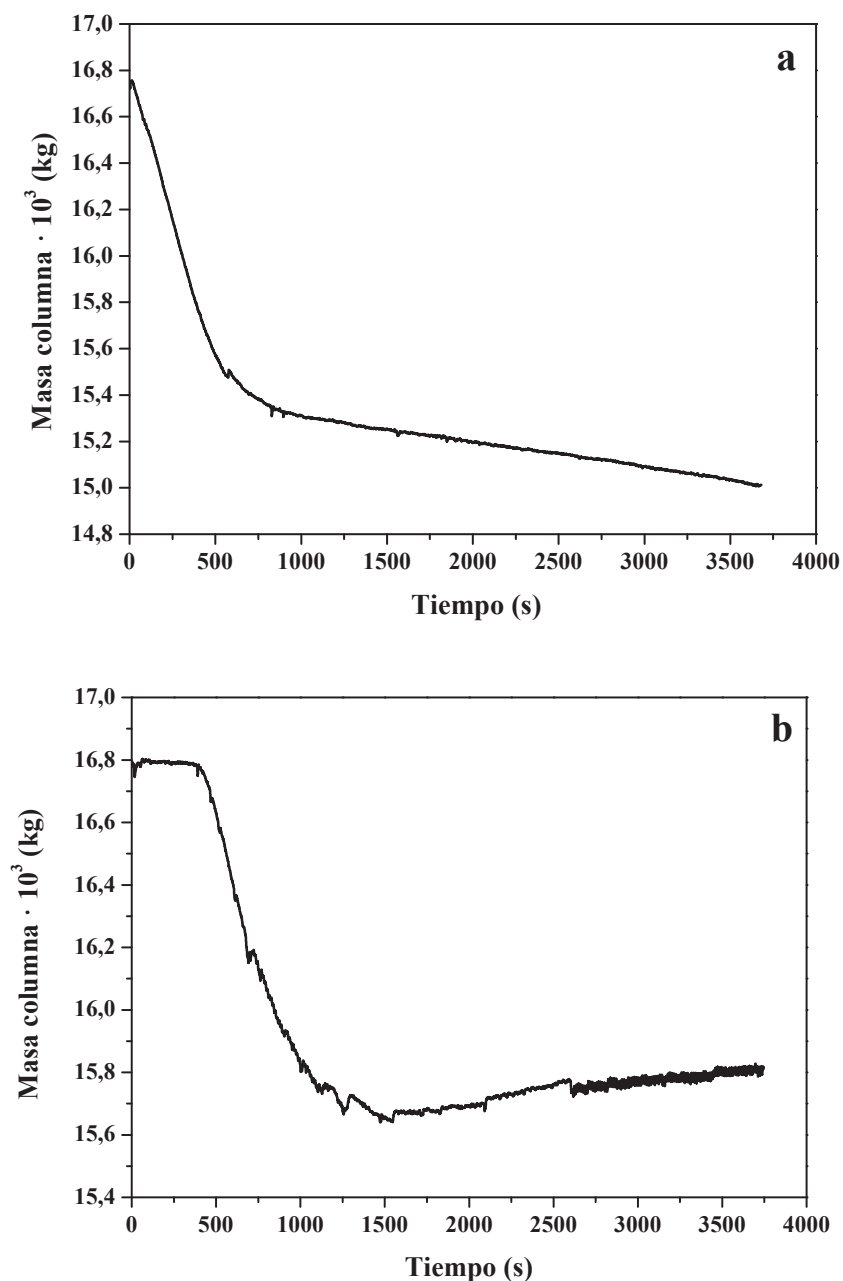


Figura 4.18 Evolución de la masa de la columna. Experimento de lavado para carbón activado BPL (a) y SP-70 (b)

En la Figura 4.19 se presentan los resultados de la curva de rotura para el experimento de lavado partiendo de una concentración de etanol del 40% w/w sobre carbón activado BPL y de 10% w/w sobre la resina SP-70.

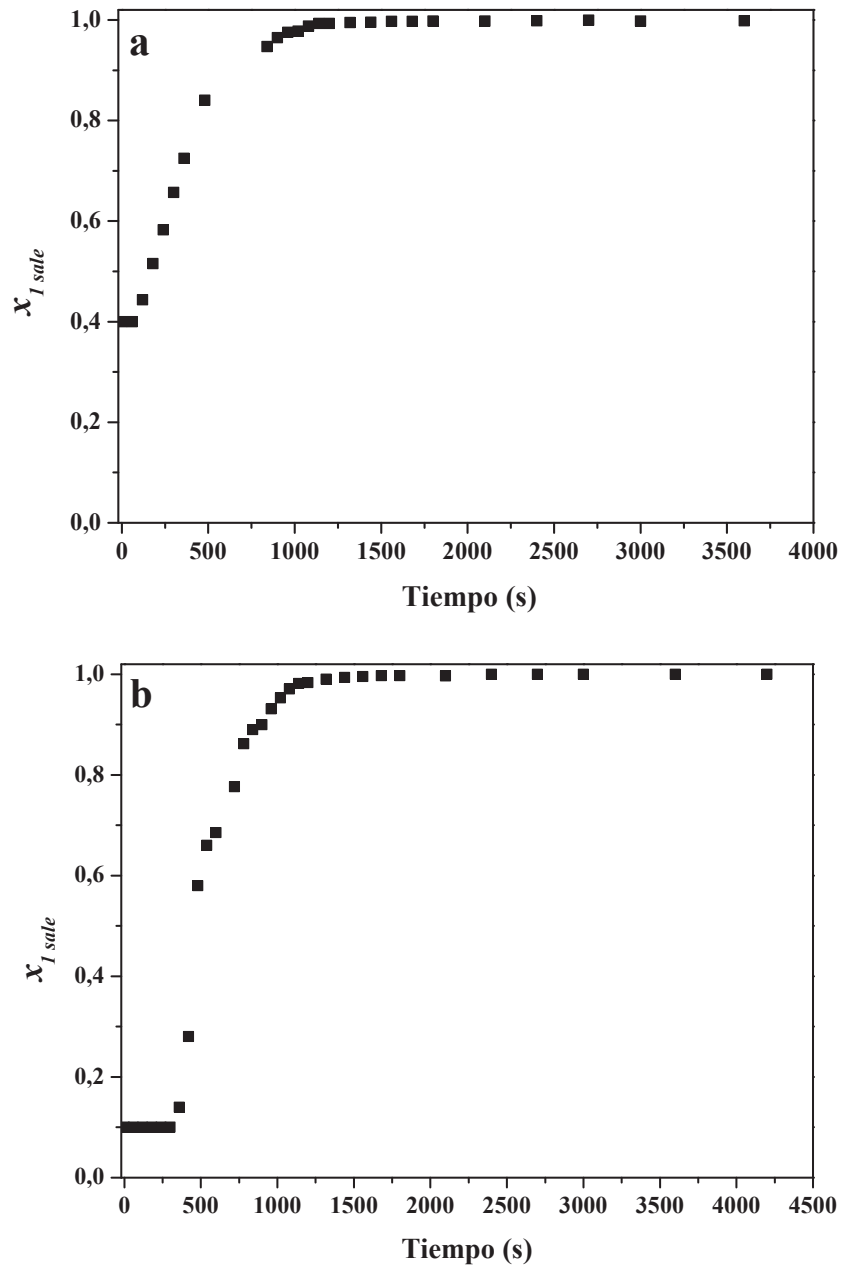


Figura 4.19 Evolución de la concentración de etanol a la salida. Experimento de lavado para carbón activado BPL (a) y SP-70 (b)

El balance de materia de etanol se realizó de la misma forma que en los experimentos de adsorción teniendo en cuenta que la masa de etanol inicial en la instalación no es cero.

$$m_{1\text{ retenida}} = F_{\text{entra}} x_{1\text{ entra}} t_F - \int_0^{t_F} F_{\text{sale}} x_{1\text{ sale}} dt + m_{1\text{ inicio}}$$

- *Carbón activado BPL (saturado al 40% w/w de etanol)*

$$m_{1\text{ retenida}} = 15,70 \cdot 10^{-3} - 11,77 \cdot 10^{-3} + 4,06 \cdot 10^{-3} = 7,99 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

- *Resina SP-70 (saturado al 10% w/w de etanol)*

$$m_{1\text{ retenida}} = 17,27 \cdot 10^{-3} - 11,20 \cdot 10^{-3} + 1,1 \cdot 10^{-3} = 7,17 \cdot 10^{-3} \text{ kg EtOH}$$

La masa total retenida se calculó sumando la masa retenida en un experimento de adsorción a la masa retenida en el experimento de lavado. Este valor de masa total retenida debía coincidir con el valor que se obtendría en un experimento en el que se alimentara etanol absoluto a la columna seca. Los valores de las masas retenidas en estos experimentos se recogen en las Tablas 4.12 a 4.15.

Tabla 4.12 Valores de masa de etanol retenido en los experimentos de lavado para la resina SP-70

x_1 entra	x_1 inicial	m_1 retenida 10^3 (kg)
1	0,1	7,18
1	0	7,33
1	0	7,23

Tabla 4.13 Valores de masa de etanol retenido en los experimentos de lavado para la resina SP-207

x_1 entra	x_1 inicial	m_1 retenida 10^3 (kg)
1	0,1	7,40
1	1	7,57
1	1	7,61

Tabla 4.14 Valores de masa de etanol retenido en los experimentos de lavado para la zeolita beta

x_1 entra	x_1 inicial	m_1 retenida 10^3 (kg)
1	0,4	6,37
1	0,5	6,62
1	0	6,32

Tabla 4.15 Valores de masa de etanol retenido en los experimentos de lavado para el carbón activado BPL

x_1 entra	x_1 inicial	m_1 retenida 10^3 (kg)
1	0,4	7,99
1	0	7,31
1	0	7,67

Los valores de etanol retenido en los experimentos de lavado son similares independientemente de cómo se haya realizado el experimento (partiendo de una columna limpia o de una que contiene una mezcla etanol-agua). Es importante destacar que el error que se acumula al realizar estos cálculos es debido a que se trabaja con concentraciones muy elevadas lo que hace que el error cometido también lo sea.

4.3. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

4.3.1. Modelo teórico

Los modelos teóricos empleados para describir el proceso de adsorción sobre los sólidos adsorbentes se describen mediante las ecuaciones fundamentales de los balances de materia y cantidad de movimiento. No se ha considerado el balance de energía ya que en fase líquida los cambios de temperatura no son importantes. A pesar del calor de adsorción que se genera, las elevadas capacidades caloríficas de los líquidos impiden un incremento considerable de la temperatura. Las ecuaciones fundamentales que describen el proceso son las siguientes:

- Balance total de materia:

$$\varepsilon_L \frac{\partial \rho_F}{\partial t} = - \frac{\partial(u \rho_F)}{\partial z} - \left(\sum_{i=1}^{i=2} n_i \right) \quad (\text{Ec. 4.27})$$

donde ρ_F es la densidad del líquido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$); t , el tiempo (s); ε_L , la fracción de huecos entre partículas en el lecho (porosidad del lecho); u , la velocidad superficial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$); z , la coordenada axial y n_i , la velocidad de transferencia de materia entre el líquido y el adsorbente para el componente i ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$).

- Balance de materia para el componente i en una porción diferencial de la columna:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{D_L}{\rho_F} \frac{\partial \rho_F}{\partial z} \frac{\partial x_i}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon_L} \frac{\partial x_i}{\partial z} - \frac{n_i}{\varepsilon_L \rho_F} + \frac{\left(\sum_{i=1}^{i=2} n_i \right) x_i}{\varepsilon_L \rho_F} \quad (\text{Ec. 4.28})$$

donde D_L es el coeficiente de dispersión axial ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y x_i es la fracción másica de cada componente.

- Caída de presión en el lecho fijo (Ergun S., 1952):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu (1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3 d_p^2} u + \frac{1,75 \rho_F (1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^2 d_p} u^2 \quad (\text{Ec. 4.29})$$

donde μ es la viscosidad del líquido ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) y d_p es el diámetro de partícula (m).

- Densidad del líquido en función de la composición del alimento (ecuación 4.23):

$$\rho_F(x_i, 1 \text{ bar}) = \frac{\rho_1 x_1}{1 - a x_2} + \frac{\rho_2 x_2}{1 - a x_1}$$

La densidad del líquido (ρ_F) en función de la composición del alimento (x_1 : etanol y x_2 : agua) se calcula mediante la ecuación 4.23, que resulta del ajuste de los datos experimentales disponibles en el *Perry's Handbook* (Maloney J.O., 1998). Donde $\rho_1 = 776 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\rho_2 = 994 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ y $a = 0,03723$ a 35°C .

- Ecuación de estado que relaciona presión y densidad:

$$\rho_F(x_i, P) = \rho_F(x_i, P_{atm}) + \left. \frac{\partial \rho_F}{\partial P} \right|_T (P - P_{atm}) \quad (\text{Ec. 4.30})$$

Se considera que la derivada de la densidad respecto a la presión a temperatura constante no varía para un pequeño cambio de presión. Se ha empleado un valor de $\partial \rho / \partial P|_T$ constante e igual a $3,7 \cdot 10^{-7} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$, que es un valor bibliográfico para agua pura a 25°C en un intervalo de presión de 1 a 25 bar (Çengel Y.A. y Boles M.A., 1998). Este parámetro no presenta influencia en los resultados obtenidos en las simulaciones cuando se varía en un factor de 10 y simplemente se incluye para poder resolver el modelo y evitar la indeterminación en la ecuación 4.31. La derivada de la presión con el tiempo en cualquier punto del eje axial se estima a partir de la ecuación 4.31 como:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\frac{\partial \rho_F}{\partial t} - \sum_{i=1}^{i=2} \left(\frac{\partial \rho_F}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial x_i}{\partial t} \right)}{\left. \frac{\partial \rho_F}{\partial P} \right|_T} \quad (\text{Ec. 4.31})$$

Las condiciones de contorno teniendo en cuenta la dependencia de la presión (P) y la fracción másica (x_i) con el tiempo, para $z = 0$ y $z = L$, son:

$$z = 0 \quad \begin{cases} u \rho_F = \frac{Q_V}{S_C} \rho_{FA} \\ -\varepsilon_L D_L \frac{\partial x_i}{\partial z} + u(x_i - x_{i,A}) = 0 \end{cases} \quad z = L \quad \begin{cases} P = P_{atm} \\ \frac{\partial x_i}{\partial z} = 0 \end{cases}$$

donde L es la longitud del lecho (m), Q_V es el caudal de alimentación ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), S_C es la sección de la columna (m^2) y el subíndice A indica condiciones de alimentación.

El conocimiento de la estructura del sólido es importante para llevar a cabo el modelado del proceso y depende de la naturaleza del adsorbente. En este trabajo se considerarán dos tipos de estructura porosa, los sólidos de distribución de tamaño de poro bidispersa (aplicable a zeolitas aglomeradas y carbones activados) y los de distribución homogénea (aplicable a resinas y otros materiales como alúmina o gel de sílice).

El modelo de difusión homogénea en sólido se basa en la suposición de que el transporte de los adsorbatos está controlado por la transferencia externa de materia en la fase líquida y la difusión superficial. Este modelo se propuso para las resinas SP-70 y SP-207.

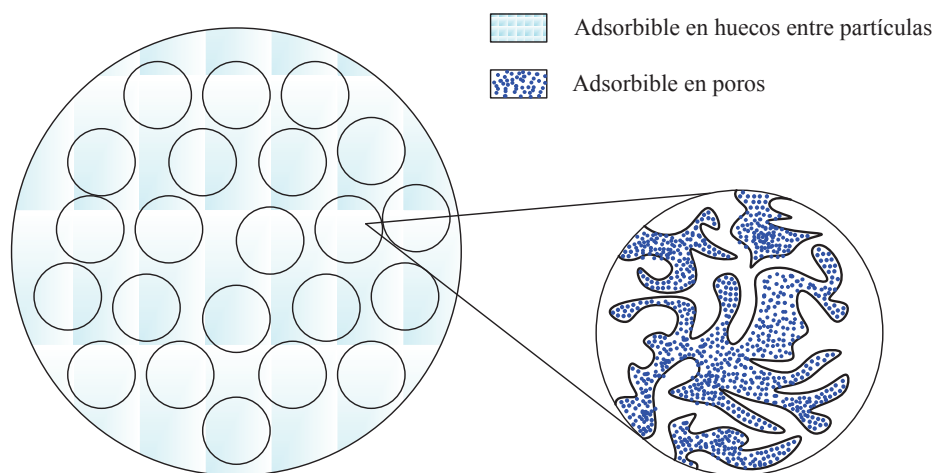


Figura 4.20 Modelo de estructura de poros para las resinas

Para la zeolita beta se propuso una estructura de poros bidispersa (Figura 4.21), con poros más grandes (macroporos) a los que las moléculas del adsorbible han de acceder para, a continuación, adsorberse en otros de menor tamaño donde se encuentran los centros activos (microporos).

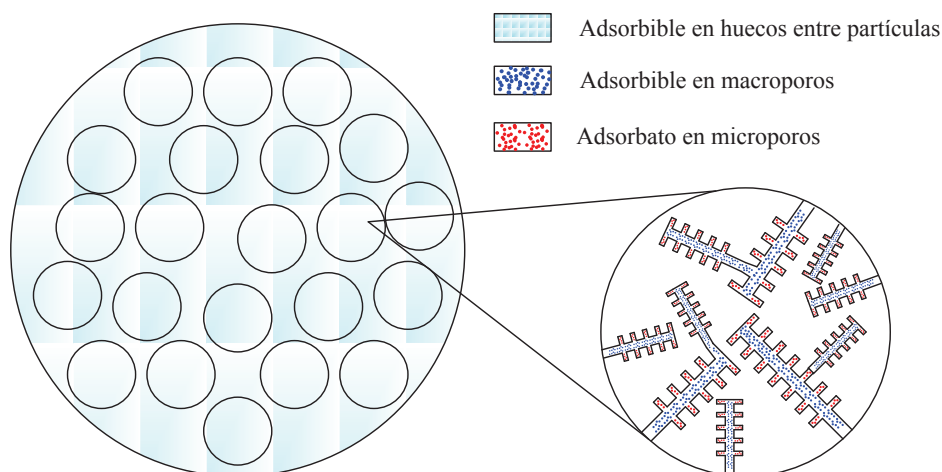


Figura 4.21 Modelo de estructura bidispersa

En general la estructura porosa de los carbones presenta macroporos a través de los cuales difunden las moléculas de adsorbible que se adsorben en los microporos (Figura 4.22). A pesar de ello, existen muchos tipos de carbones activados y no siempre comparten entre sí estructura porosa, es por esto que para el carbón activado BPL se utilizaron ambos modelos y se seleccionó el que mejor reprodujo el comportamiento del mismo.

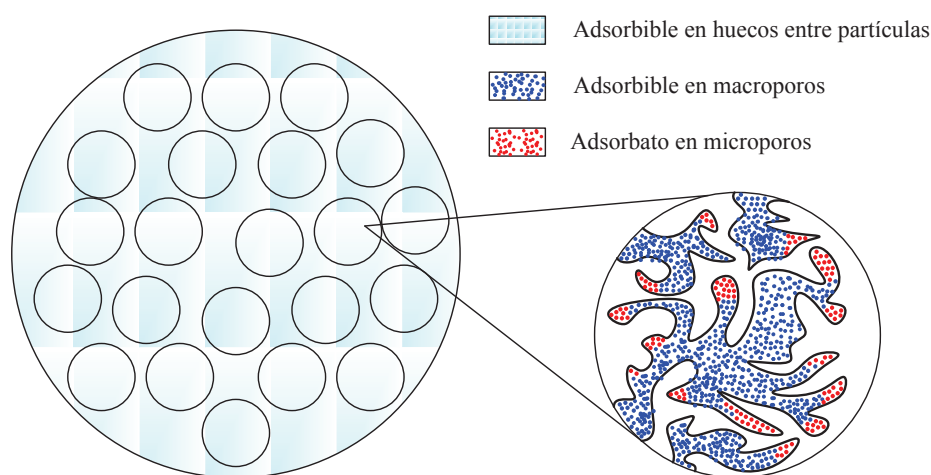


Figura 4.22 Modelo de estructura de poros para el carbón activado BPL

En todos los casos, para resolver el modelo se utilizó el paquete PDECOL, una subrutina para resolver ecuaciones diferenciales en derivadas parciales de uso público que fue desarrollada por Madsen N.K. y Sincovec R.F. (Madsen N.K. y Sincovec R.F., 1979). El paquete se basa en el método de líneas y utiliza un procedimiento de colocación de elementos finitos (con polinomios definidos a tramos como dominio espacial) para la discretización de la variable espacial adimensional z . El procedimiento de colocación reduce el sistema de ecuaciones en derivadas parciales a un sistema semidiscreto que depende sólo del tiempo.

El ajuste se realizó minimizando el error cuadrático medio (*error*) entre los valores calculados (x_{calc}) y los experimentales (x_{exp}) (ecuación 4.32):

$$error = \sum_{i=1}^n (x_{calc} - x_{exp})^2 \quad (\text{Ec. 4.32})$$

donde n es el número de puntos experimentales.

Modelo para las resinas SP-70 y SP-207

La determinación de las cantidades adsorbidas y no adsorbidas en una resina polimérica es complicada debido a que no se puede diferenciar la fase fluida de la fase adsorbida. Se supone que la capacidad total de la columna se reparte en: (1) huecos entre las partículas de resina y en (2) el volumen de poros en el interior de las partículas y en la matriz polimérica.

El volumen retenido en los huecos entre partículas se calcula como la fracción de huecos entre partículas de la columna. La interfase que separa ambas zonas es la superficie externa de las partículas de resina. El agua y etanol que llenan la columna se distribuyen a lo largo de las dos zonas anteriores. Las propiedades de la mezcla en la zona (1) se pueden considerar las de una mezcla líquida, por tanto, la concentración de los componentes se calculó como el

producto de la densidad del líquido y la fracción másica. La zona (2) se supone como una fase sólida homogénea, en la que las cantidades de etanol y agua retenidas se calcularon como la capacidad total de la columna en el equilibrio, medida experimentalmente, menos la masa de cada componente en la zona (1). Las fases de las zonas (1) y (2) se denominan “fase líquida” y “fase sólida homogénea”, respectivamente.

El modelo teórico para describir la dinámica de la columna de adsorción para las resinas poliméricas tiene en cuenta las siguientes suposiciones:

- 1) El sistema es isoterma.
- 2) La fase móvil se describe mediante un modelo de flujo pistón con dispersión axial. La fase móvil sólo circula en la zona (1).
- 3) La velocidad de transferencia de materia de cada componente entre el líquido y la fase sólida se determina mediante un modelo cinético de fuerza impulsora lineal (LDF).
- 4) La fuerza impulsora es la diferencia de concentración en la fase sólida homogénea en equilibrio con el líquido en contacto con esta fase y la concentración en la fase sólida homogénea (HSDM).

Las ecuaciones representativas del modelo son:

- Velocidad de transferencia de materia entre el líquido y la fase sólida homogénea (n_i):

$$n_i = (1 - \varepsilon_L) \rho_P \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \xrightarrow{\text{Aproximación LDF}} n_i = (1 - \varepsilon_L) \rho_P k_{s,i} (q_i^* - \bar{q}_i) \quad (\text{Ec. 4.33})$$

Esta ecuación se obtuvo utilizando la aproximación de fuerza impulsora lineal (LDF, Glueckauf E. y Coates J.I., 1947). Para esta nueva ecuación, $k_{s,i}$ es el coeficiente global de transferencia de materia para cada componente siguiendo el modelo LDF (s^{-1}), q_i^* es la concentración en la fase sólida homogénea ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$) en equilibrio con la concentración en el líquido que llena los intersticios y \bar{q}_i es la concentración media en la fase sólida ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$).

El valor de q_i^* se calcula mediante la diferencia entre la capacidad experimental retenida en la columna en el equilibrio, ($n_i(x_i)$), y la cantidad de componente i en la fase líquida:

$$q_i^* = n_i(x_i) - \frac{\rho_F x_i \varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_L) \rho_P} \quad (\text{Ec. 4.34})$$

Los valores iniciales de las variables dependientes son:

$$t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{atm}; \quad x_i = x_{i,0}; \quad \bar{q}_i = q_i^*(x_{i,0})$$

donde el subíndice 0 indica las condiciones iniciales de la columna.

Modelo para la zeolita beta

Este modelo considera dos zonas en la partícula de adsorbente, macroporos y microporos. La adsorción sólo tiene lugar en microporos, mientras que los huecos entre partículas y macroporos se llenan de líquido con la concentración del alimento.

El modelo teórico para describir la dinámica de la columna de adsorción para la zeolita beta tiene en cuenta las siguientes suposiciones:

- 1) El sistema es isoterma.
- 2) El comportamiento de la fase móvil se describe mediante un modelo de flujo pistón con dispersión axial.
- 3) El volumen de poros del adsorbente presenta una estructura bidispersa, formado por macroporos (macroporos y mesoporos) y microporos.
- 4) La difusión en macroporos se describe también mediante un modelo de fuerza impulsora lineal, considerando los pellets del sólido como partículas esféricas de tamaño uniforme, donde la fuerza impulsora se basa en la diferencia de concentración entre el líquido y los poros. La difusión en microporos se describe mediante un modelo de fuerza impulsora lineal (LDF), la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración adsorbida en las bocas de los microporos y la concentración media adsorbida en microporos.

Las ecuaciones representativas del modelo son:

- Velocidad de transferencia de materia entre el líquido y los macroporos (n_i):

$$n_i = (1 - \varepsilon_L) \rho_P \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \xrightarrow{\text{Aproximación LDF}} n_i = (1 - \varepsilon_L) \frac{6k_{macro,i}}{d_P} (\rho_F x_i - \bar{c}_{macro,i}) \quad (\text{Ec. 4.35})$$

donde $k_{macro,i}$ es el coeficiente de transferencia de materia (modelo LDF) para el componente i entre el líquido en los intersticios y los macroporos ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), x_i es la fracción másica del componente i en el líquido intersticial y $\bar{c}_{macro,i}$ es la concentración media del líquido en los macroporos ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

- Balance de materia para el componente i en los macroporos:

$$\varepsilon_{\text{macro}} \frac{\partial \bar{c}_{\text{macro},i}}{\partial t} = \frac{6k_{\text{macro},i}}{d_p} (\rho_F x_i - \bar{c}_{\text{macro},i}) - \rho_P k_{\text{micro},i} (q_{\text{micro},i}^* - \bar{q}_{\text{micro},i}) \quad (\text{Ec. 4.36})$$

- Balance de materia para el componente i en los microporos:

$$\frac{\partial \bar{q}_{\text{micro},i}}{\partial t} = k_{\text{micro},i} (q_{\text{micro},i}^* - \bar{q}_{\text{micro},i}) \quad (\text{Ec. 4.37})$$

donde $\varepsilon_{\text{macro}}$ es la fracción de volumen de macroporos (incluidos mesoporos). En los balances en macro y microporos (ecuaciones 4.36 y 4.37), $q_{\text{micro},i}^*$ es la concentración adsorbida en las bocas de los microporos ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$) en equilibrio con el líquido en los macroporos, $\bar{q}_{\text{micro},i}$ es la concentración media adsorbida en los microporos y $k_{\text{micro},i}$ es el coeficiente de transferencia de materia (modelo LDF) en esta zona.

Los valores iniciales de las variables dependientes son:

$$t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{\text{atm}}; x_i = x_{i,0}; \bar{c}_{\text{macro},i} = \rho_{F0} (x_{i,0}); \bar{q}_{\text{micro},i} = q_{\text{macro},i}(\rho_{F0} x_{1,0}, \dots, \rho_{F0} x_{n,0})$$

donde el subíndice 0 indica las condiciones iniciales de la columna.

Modelo para el carbón activado BPL

Para el carbón activado BPL se emplean ambos modelos. En el modelo bidisperso aplicado al carbón activado se consideran las mismas suposiciones y ecuaciones que en el caso de la zeolita beta. Para el modelo de difusión en sólido homogéneo las suposiciones son las siguientes:

- 1) El sistema es isoterma.
- 2) El comportamiento de la fase móvil se describe mediante un modelo de flujo pistón con dispersión axial.
- 3) Se consideran únicamente dos fases en el sólido: el líquido en los intersticios y la fase adsorbida.
- 4) La transferencia de materia entre el líquido y las partículas de adsorbente se describe mediante un modelo de fuerza impulsora lineal (LDF) que considera partículas esféricas de tamaño uniforme, en el que la fuerza impulsora es la diferencia entre la concentración adsorbida en la superficie de la partícula (en equilibrio con la concentración del líquido en los intersticios) y la concentración adsorbida media.

Las ecuaciones representativas del modelo son:

- Velocidad de transferencia de materia entre el líquido y la fase sólida (n_i):

$$n_i = (1 - \varepsilon_L) \rho_P \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \xrightarrow{\text{Aproximación LDF}} n_i = (1 - \varepsilon_L) \rho_P k_{S,i} (q_i^*(x_i) - \bar{q}_i) \quad (\text{Ec. 4.38})$$

- Balance de materia para el componente i en la fase sólida:

$$\frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} = k_{S,i} (q_i^*(x_i) - \bar{q}_i) \quad (\text{Ec. 4.39})$$

donde $k_{S,i}$ es el coeficiente de transferencia de materia del componente i (s^{-1}), $q_i^*(x_i)$ es la concentración en la fase sólida en equilibrio con la concentración en el líquido que llena los intersticios ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$) y \bar{q}_i es la concentración media en la fase sólida ($\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$).

Los valores iniciales de las variables dependientes son:

$$t = 0 \quad \forall z \quad P = P_{\text{atm}}; \quad x_i = x_{i,0}; \quad \bar{c}_{\text{macro},i} = \rho_{F0} (x_{i,0}); \quad \bar{q}_{\text{micro},i} = q_i(\rho_{F0} x_{1,0}, \dots, \rho_{F0} x_{n,0})$$

donde el subíndice 0 indica las condiciones iniciales de la columna.

4.3.2. Coeficiente de dispersión axial

Las curvas de rotura experimentales contienen información cinética que incluye todos los fenómenos de transferencia de materia que ocurren en el sistema estudiado. Para separar el efecto de la dispersión en el volumen de huecos del sistema del efecto de la resistencia a la transferencia de materia entre el líquido y el adsorbente es necesario estimar el coeficiente de dispersión axial.

El valor del coeficiente de dispersión axial D_L ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) se determinó por ajuste de los datos experimentales al modelo propuesto (apartado 4.3.1), estableciendo que no hay adsorción (isoterma de adsorción nula). En las ecuaciones de los balances de materia que se emplean los términos que representan la adsorción se anulan y quedan de la siguiente forma:

- Balance total de materia:

$$\varepsilon_L \frac{\partial \rho_F}{\partial t} = - \frac{\partial (u \rho_F)}{\partial z} \quad (\text{Ec. 4.40})$$

- Balance de materia para el componente i en una porción diferencial de la columna:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = \frac{D_L}{\rho_F} \frac{\partial \rho_F}{\partial z} \frac{\partial x_i}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon_L} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (\text{Ec. 4.41})$$

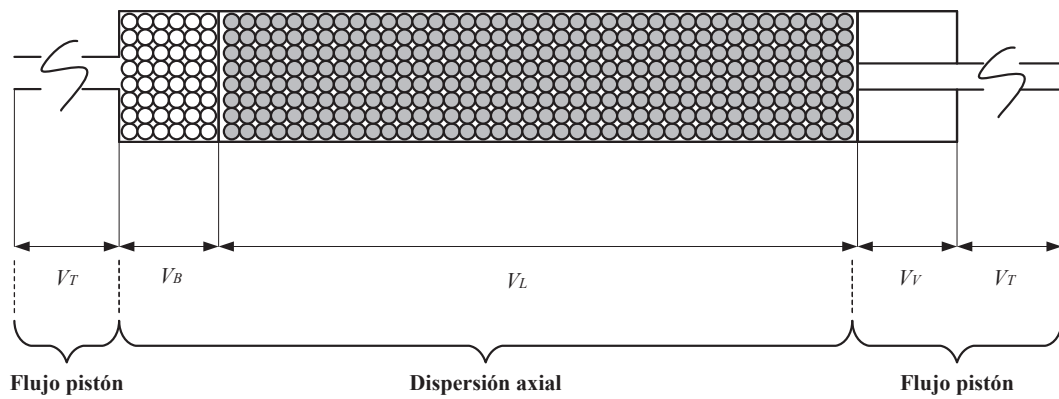


Figura 4.23 Esquema de las secciones del lecho adsorbente y de los tipos de flujo

Se supone que sólo hay dispersión axial en la zona llena de bolas de vidrio y en el lecho adsorbente (Figura 4.23). En los tubos y la varilla el flujo es tipo pistón, lo que únicamente supone un retraso en el tiempo de la curva de rotura. Este tiempo de retraso ($t_{retraso}$) en la curva de rotura es propio de la instalación, por lo que será el mismo independientemente del sólido y la cantidad que haya en la columna:

$$t_{retraso} = \frac{V_T + V_V}{Q_V} = \frac{V_M - V_B - V_L}{Q_V} = 2,5 \text{ min} > 150 \text{ s} \quad (\text{Ec. 4.42})$$

donde, V_M es el volumen muerto de la instalación (apartado 4.2.1. Tabla 4.1); V_T , el volumen de fluido retenido en los tubos; V_V , el volumen retenido en los huecos de la varilla de vidrio; V_B , el volumen retenido en los huecos entre las bolas de vidrio y V_L , el volumen retenido en los intersticios del adsorbente.

A modo de ejemplo, se presenta el ajuste de la curva de desplazamiento del NaCl calculada por el modelo a los datos experimentales de la curva de rotura de NaCl para la resina SP-207 (Figura 4.24).

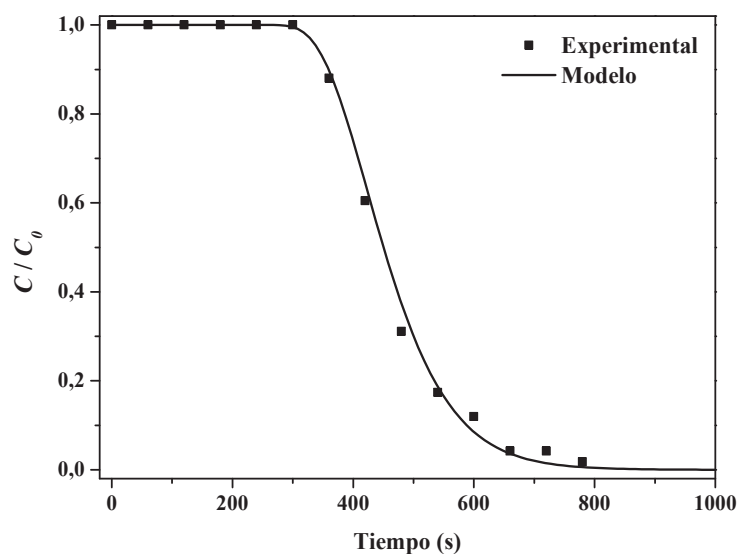


Figura 4.24 Curva de rotura de NaCl sobre la resina SP-207 (experimental y ajustada por el modelo)

Los valores del coeficiente de dispersión axial calculados para cada uno de los adsorbentes empleados se recogen en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16 Valores del coeficiente de dispersión axial para cada uno de los adsorbentes utilizados

Adsorbente	D_L ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
Resina SP-70	$3,97 \cdot 10^{-6}$
Resina SP-207	$3,97 \cdot 10^{-6}$
Zeolita beta	$2,69 \cdot 10^{-6}$
Carbón activado BPL	$1,01 \cdot 10^{-6}$

Las menores dispersiones axiales observadas para la zeolita beta y el carbón activado BPL pueden atribuirse a que, para estos adsorbentes, se midieron sin tener en cuenta el efecto del volumen muerto en la zona de bolas de vidrio sobre la dispersión. La mayor dispersión para la zeolita beta en comparación con el carbón activado BPL se puede deber a un empacamiento más ordenado del lecho para el carbón, lo que proporciona menor dispersión.

4.3.3. Determinación de los parámetros de transferencia de materia líquido-sólido adsorbente

Resinas poliméricas SP-70 y SP-207

Para obtener los valores de los coeficientes de transferencia de materia para etanol y agua se ajustaron las curvas calculadas por el modelo a las curvas experimentales. En primer lugar, se hizo un análisis de sensibilidad para determinar la influencia de los coeficientes de transferencia de materia de etanol y agua en los resultados del modelo. Se observó que el parámetro $k_{S,2}$ tenía poca influencia en comparación con $k_{S,1}$, por lo que se asumió que el valor de los parámetros era el mismo ($k_S = k_{S,1} = k_{S,2}$). El valor calculado de k_S para la resina SP-70 fue $5,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y para la resina SP-207 fue $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Estos valores se utilizaron en las posteriores simulaciones.

En las Figuras 4.25 y 4.26 se presentan los ajustes del modelo a los datos experimentales para las resinas.

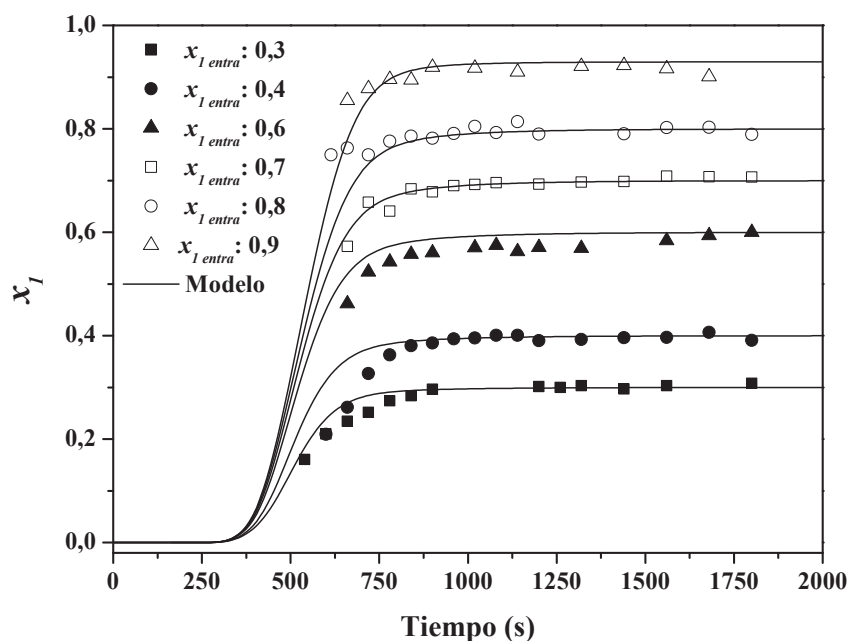


Figura 4.25 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para las curvas de adsorción de etanol a distintas concentraciones iniciales para la resina SP-70. $T = 308\text{ K}$, $Q_V = 1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

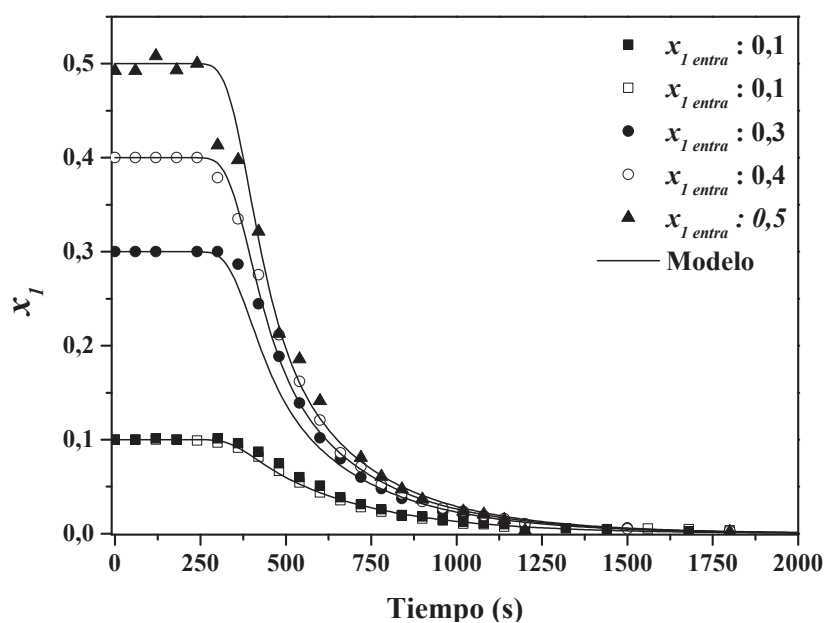


Figura 4.26 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para las curvas de desorción de etanol a distintas concentraciones iniciales para la resina SP-207. $T = 308\text{ K}$, $Q_V = 1\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

La validación del modelo propuesto para describir la dinámica del proceso de separación de mezclas de etanol-agua para las resinas SP-70 y SP-207 se hizo mediante la comparativa de las curvas de rotura obtenidas con el modelo y experimentalmente para experimentos de lavado. Los resultados se presentan en las Figuras 4.27 y 4.28.

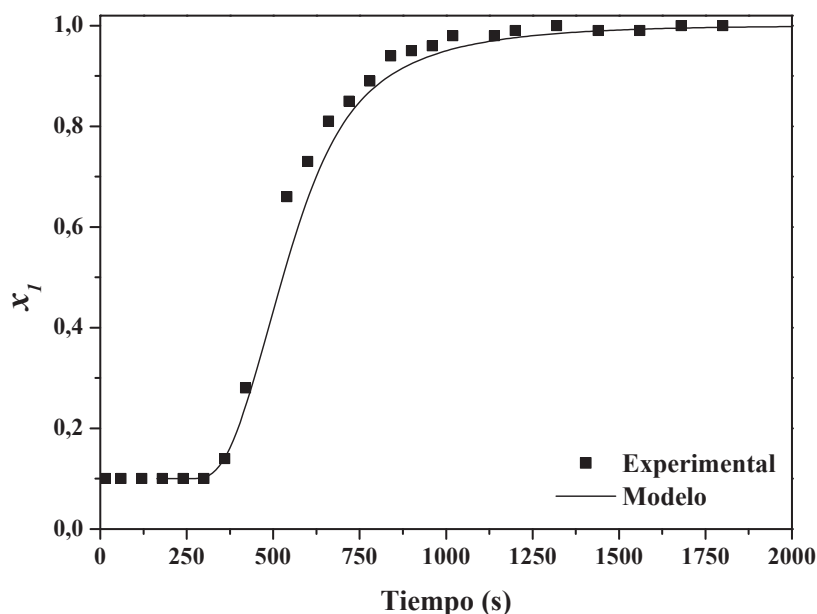


Figura 4.27 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para experimentos de lavado con etanol puro para la resina SP-70. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $x_{1 \text{ entra}} = 10\% \text{ EtOH}$

Se puede observar que el modelo calcula los datos experimentales obtenidos. Aunque los parámetros se han obtenido con el ajuste de las curvas de rotura de mezclas del 10% al 50% de etanol para el caso de la resina SP-207, se puede decir que el modelo predice correctamente los resultados en todo el intervalo de concentraciones.

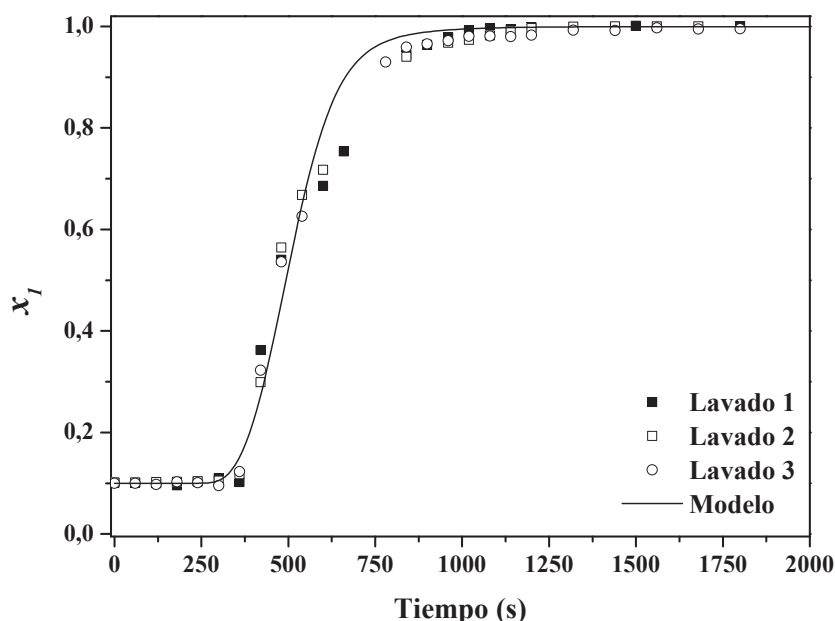


Figura 4.28 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para tres experimentos de lavado con etanol puro para la resina SP-207. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $x_{1 \text{ entra}} = 10\% \text{ EtOH}$

Zeolita beta (Modelo bidisperso)

En el caso del modelo bidisperso, los parámetros de transferencia de materia característicos del modelo propuesto son $k_{macro,i}$ y $k_{micro,i}$ (ecuaciones 4.36 y 4.37). Se asumió que la difusión en los macroporos era la etapa controlante, que es lo mismo que asumir que el coeficiente de transferencia en microporos es infinito (no existe resistencia en microporos, ya que la longitud del poro es muy pequeña en comparación con el tamaño de partícula del adsorbente). El parámetro $k_{macro,i}$ se puede determinar mediante la ecuación 4.43, que supone que el único mecanismo de transferencia de materia es la difusión del líquido en los poros, que tiene lugar en serie con la transferencia de materia en la película externa. El cálculo de este parámetro proporcionó un valor de $4,54 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$k_{macro,i} = \left(\frac{1}{\left(\frac{10D_{m,i}\varepsilon_{macro}}{\tau d_p} \right) + \frac{1}{k_{f,i}}} \right)^{-1} \quad (\text{Ec. 4.43})$$

donde $D_{m,i}$ es la difusión molecular del componente i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), τ es la tortuosidad en los macroporos (se consideró un valor de 3 (Farhadpour F.A. y Bono A., 1996a)) y $k_{f,i}$ es el coeficiente de transferencia de materia en la película ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$). Este coeficiente se estimó a partir de la correlación propuesta por Dwivedi P.N. y Upadhyay S.N. (Dwivedi P.N. y Upadhyay S.N., 1977):

$$k_{f,i} = \frac{u}{\varepsilon Sc_i^{2/3}} \left(\frac{0,765}{Re^{0,82}} + \frac{0,365}{Re^{0,386}} \right) \quad (\text{Ec. 4.44})$$

donde Re y Sc son los números adimensionales de Reynolds de partícula y de Schmidt para el componente i .

En las Figuras 4.29 y 4.30 se presentan los valores proporcionados por el modelo teniendo en cuenta la suposición inicial ($k_{micro,i} \rightarrow \infty$ y $k_{macro,i} = 4,54 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

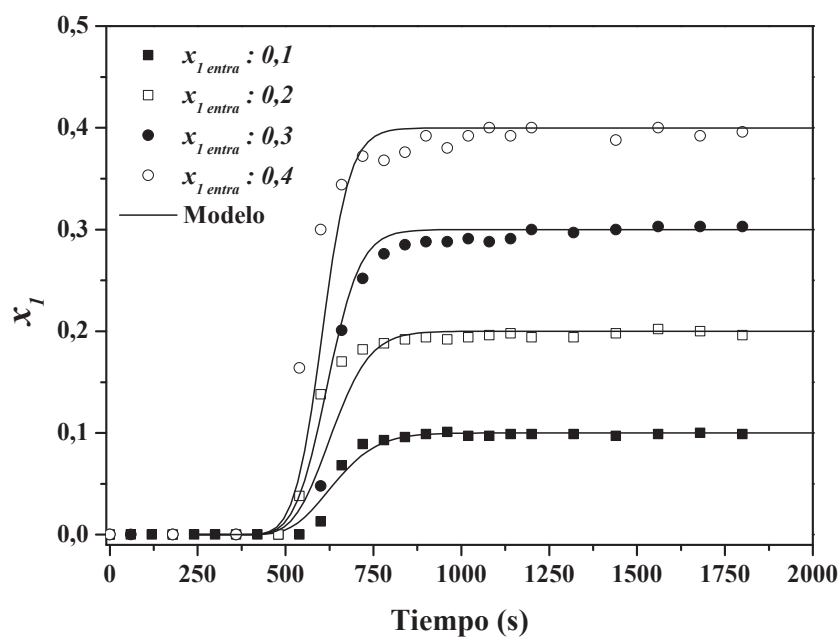


Figura 4.29 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para las curvas de adsorción de etanol a distintas concentraciones iniciales para la zeolita beta. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

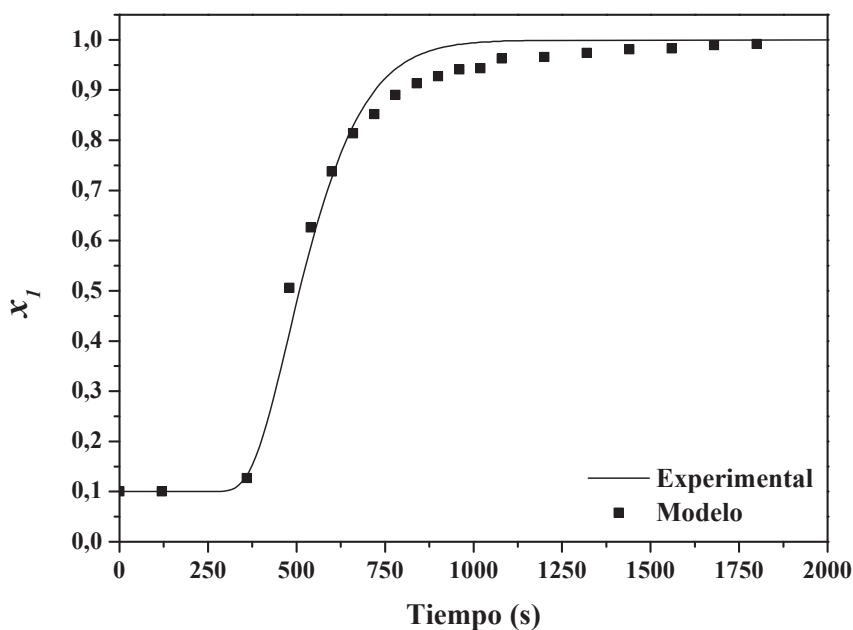


Figura 4.30 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para experimentos de lavado con etanol puro para la zeolita beta. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $x_{I \text{ entrada}} = 10\% \text{ EtOH}$

Carbón activado BPL (Modelo bidisperso y de difusión en sólido homogéneo)

Se han obtenido las curvas de rotura calculadas por el modelo que mejor ajustan a las experimentales modificando el parámetro de ajuste. Los resultados se presentan en la Figura 4.31. Se observa que el modelo bidisperso no ajusta bien la parte final de las curvas de rotura,

proporcionando un tiempo de saturación inferior al experimental. Por tanto, las suposiciones del modelo bidisperso no son adecuadas para este sistema.

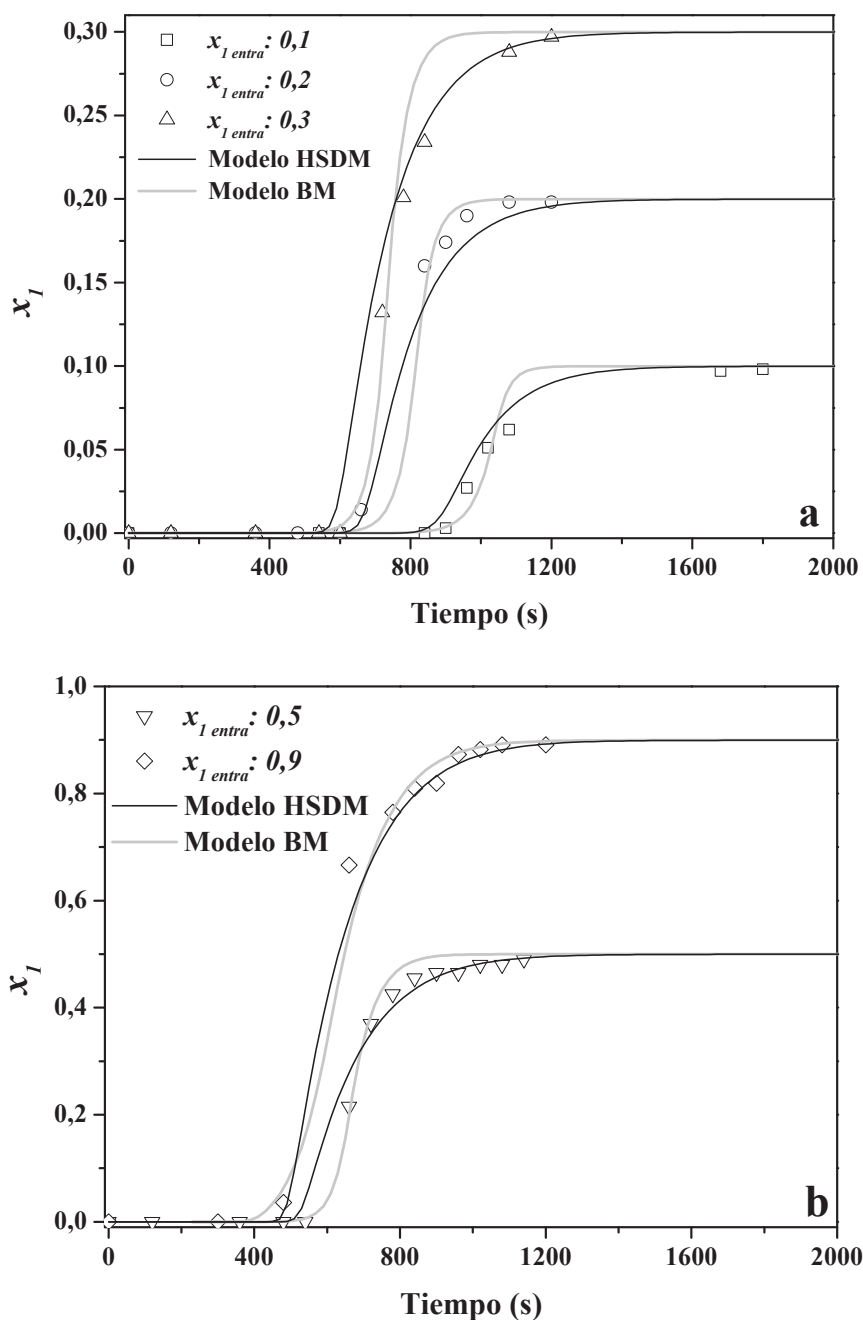


Figura 4.31 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para las curvas de rotura de etanol a distintas concentraciones iniciales para carbón activado BPL. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Se aplicó también el modelo de difusión homogénea, en este caso el único parámetro que se determinó fue k_S (ecuación 4.39) y que no se puede estimar de forma teórica, sino que representa un parámetro global de transferencia de materia en la fase sólida. Para simplificar el cálculo, se supuso que el parámetro tiene el mismo valor para el etanol y el agua. El valor obtenido tras el ajuste del modelo a los datos experimentales fue $0,012 \text{ s}^{-1}$. En la Figura 4.31,

se presentan los ajustes. El valor que se ha obtenido para k_s fue similar al obtenido por otros autores ($0,01 \text{ s}^{-1}$, Sircar S. y Rao M.B., 1992b), que estudiaron la adsorción de mezclas etanol-agua aplicando suposiciones similares. A la vista de los resultados, se puede concluir que el modelo de difusión homogénea es el que mejor predice la dinámica del lecho con carbón activado BPL, sobre todo a altas concentraciones de etanol.

El modelo de difusión homogénea se validó mediante la comparación de los datos de la curva de rotura calculada con el modelo y los experimentales en la etapa de lavado (los resultados se presentan en la Figura 4.32). El modelo predice adecuadamente los datos experimentales por lo que se puede utilizar para simular la separación en fase líquida de mezclas etanol-agua por adsorción sobre carbón activado BPL, incluyendo la etapa de lavado con etanol puro.

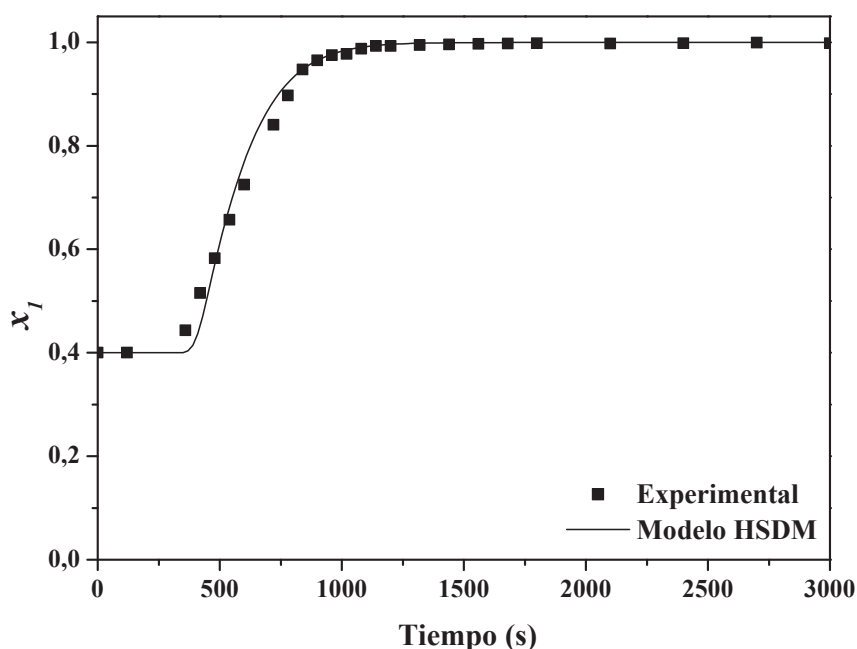


Figura 4.32 Datos experimentales (puntos) y modelo (línea sólida) para un experimento de lavado con etanol puro para carbón activado BPL. $T = 308 \text{ K}$, $Q_V = 1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $x_{1 \text{ entra}} = 40\% \text{ EtOH}$

4.4. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN EN FASE VAPOR

4.4.1. Isoterma en fase vapor

Las isotermas en fase vapor se utilizan para obtener el valor de la entalpía de adsorción, parámetro necesario para el posterior modelado de la etapa de desorción del etanol adsorbido empleando aire como agente de regeneración.

El registro de la masa de la instalación durante el experimento permitió conocer la cantidad de etanol adsorbida durante el mismo. En la Figura 4.33 se presenta la variación de la masa de la instalación en un experimento, empleando carbón activado BPL como adsorbente para una presión parcial de etanol de 3067 Pa y una temperatura de 303 K. Para asegurar la estabilidad de la balanza, en todos los experimentos se dejó unos minutos sin pasar la mezcla etanol-aire (en la figura corresponde a la zona ampliada) y posteriormente, se cambió la posición de la electroválvula de forma que la mezcla pasara por la instalación. Se observa un aumento constante de la masa hasta valores próximos a 1,81 gramos ($t > 8000$ s). La masa de etanol adsorbida se obtuvo por diferencia entre la masa final y la inicial (0,89 g) siendo en estas condiciones experimentales el incremento de 0,92 g.

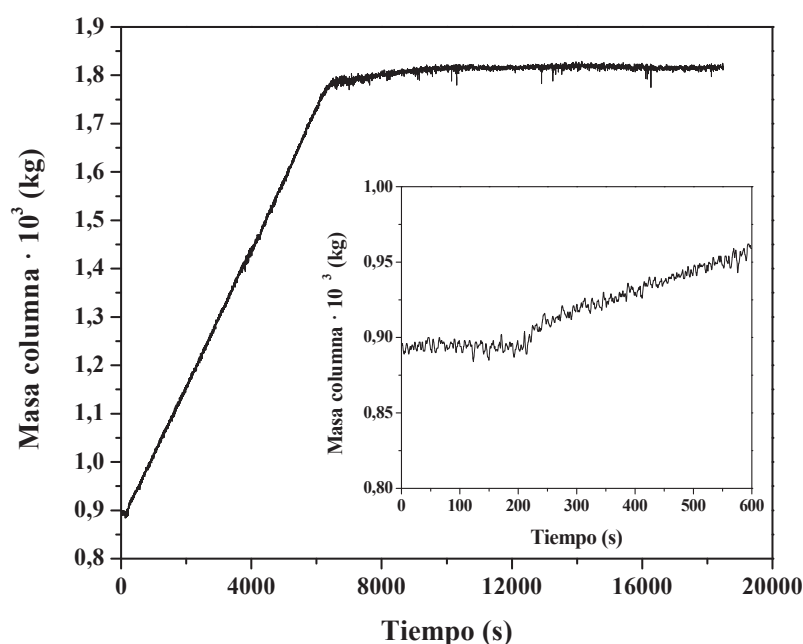


Figura 4.33 Evolución de la masa de la columna en el experimento de adsorción de etanol en fase vapor a 3067 Pa y 303 K para carbón activado BPL

Para cerrar el balance de materia se hace pasar aire para desorber el etanol, de forma que el descenso de masa (Figura 4.34) en la instalación debe ser igual al incremento obtenido anteriormente (Figura 4.33).

La disminución en la etapa de desorción fue de 0,94 g (1,81 g – 0,87 g), lo que supuso una diferencia de masa de 2,2%. Esta diferencia se puede considerar dentro del error experimental.

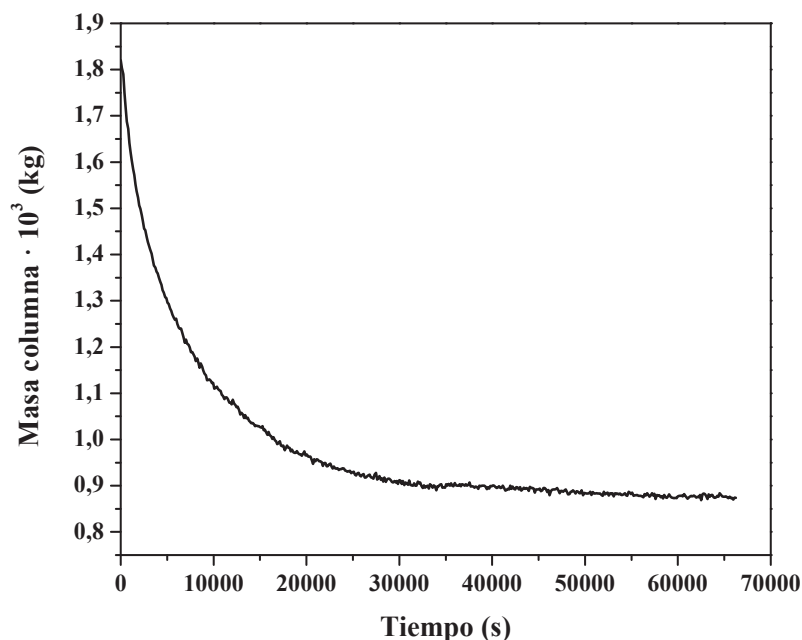


Figura 4.34 Evolución de la masa de la columna en el experimento de desorción de etanol con aire a 303 K

Los resultados de la masa adsorbida para cada uno de los experimentos realizados (a distintas presiones parciales de etanol y temperaturas) para los adsorbentes estudiados y las correspondientes capacidades de adsorción calculadas a partir de las masas, se presentan a continuación.

Resinas poliméricas SP-70 y SP-207

Los valores experimentales obtenidos para la masa adsorbida y las capacidades de adsorción calculadas para el estudio del equilibrio de adsorción sobre la resina SP-70 se recogen en las Tablas 4.17 a 4.22.

Tabla 4.17 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 301K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)
566,64	0,04	0,016	0,347
910,31	0,08	0,028	0,613
1305,88	0,12	0,045	0,968
1845,55	0,18	0,068	1,485
2975,74	0,33	0,121	2,630
4879,76	0,54	0,200	4,357

Tabla 4.18 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 303K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
266,69	0,02	0,009	0,186
759,68	0,05	0,017	0,379
1181,84	0,08	0,028	0,605
1843,89	0,15	0,055	1,202
3612,11	0,31	0,115	2,493
5292,69	0,55	0,205	4,446
7644,81	0,96	0,357	7,762

Tabla 4.19 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 308K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
596,93	0,04	0,013	0,282
1366,08	0,06	0,020	0,444
2173,17	0,10	0,038	0,831
2890,82	0,12	0,046	1,001
4052,67	0,19	0,071	1,533
5884,08	0,31	0,115	2,493
8543,52	0,47	0,174	3,784

Tabla 4.20 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 315K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
779,78	0,02	0,007	0,161
1441,45	0,03	0,012	0,266
2148,78	0,06	0,021	0,452
2323,57	0,06	0,022	0,476
4403,19	0,15	0,055	1,194
6851,75	0,24	0,088	1,904
8177,43	0,25	0,094	2,049

Tabla 4.21 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 323K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
563,10	0,01	0,005	0,105
1252,58	0,02	0,009	0,202
2387,36	0,04	0,015	0,323
4143,39	0,07	0,026	0,573
8677,92	0,22	0,083	1,807

Tabla 4.22 Capacidades de adsorción para la resina SP-70 a 345K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
1775,18	0,03	0,010	0,210
3221,77	0,06	0,020	0,444
6263,24	0,08	0,030	0,662
7264,56	0,08	0,031	0,670
5722,66	0,06	0,021	0,457

Para la resina SP-207, los valores experimentales obtenidos para la masa adsorbida y capacidades de adsorción calculadas a las temperaturas estudiadas se presentan en las Tablas 4.23 a 4.25.

Tabla 4.23 Capacidades de adsorción para la resina SP-207 a 298K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
558,98	0,06	0,022	0,469
693,34	0,08	0,028	0,612
1295,41	0,18	0,064	1,398
2397,44	0,29	0,108	2,343
4137,56	0,59	0,217	4,718
4795,62	0,64	0,232	5,052
5948,98	0,96	0,352	7,649

Tabla 4.24 Capacidades de adsorción para la resina SP-207 a 308K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
1248,50	0,10	0,035	0,770
1731,08	0,14	0,051	1,104
2338,55	0,17	0,063	1,374
3586,11	0,22	0,080	1,747
5755,41	0,33	0,119	2,597
6968,34	0,44	0,160	3,471
7781,41	0,48	0,174	3,789
8752,82	0,52	0,188	4,090
10064,24	0,68	0,248	5,401
11836,53	0,73	0,266	5,782

Tabla 4.25 Capacidades de adsorción para la resina SP-207 a 318K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)
1278,28	0,07	0,024	0,52
2030,58	0,10	0,036	0,7738
2744,34	0,13	0,048	1,046
4264,88	0,18	0,067	1,4545
6195,79	0,29	0,106	2,31
6976,1	0,33	0,120	2,6
7959,69	0,40	0,146	3,17
9226,72	0,44	0,162	3,516
10807,42	0,51	0,185	4,03

Las isothermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre las resinas poliméricas SP-70 y SP-207 a cada temperatura se presentan en las Figuras 4.35 y 4.36, respectivamente.

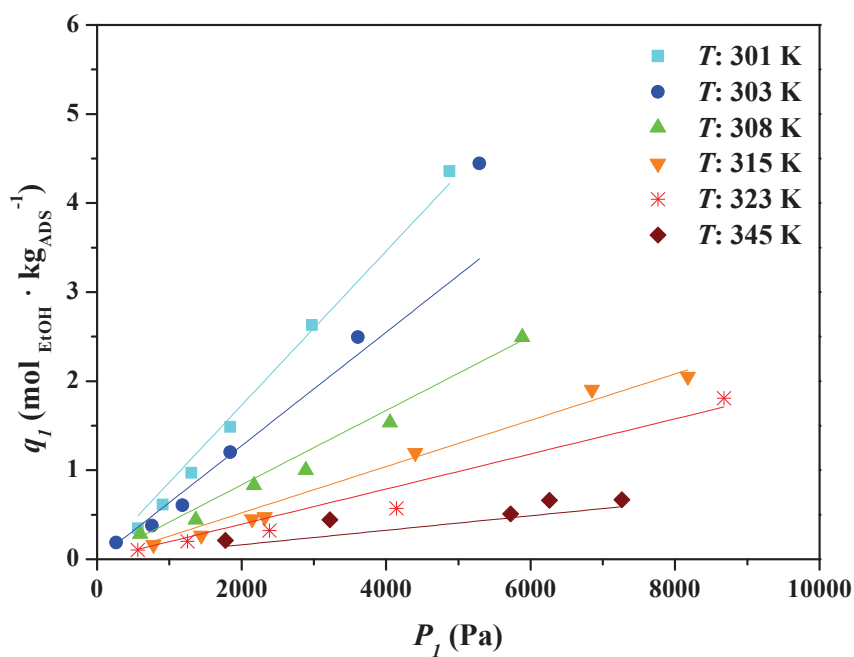


Figura 4.35 Isothermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre resina SP-70

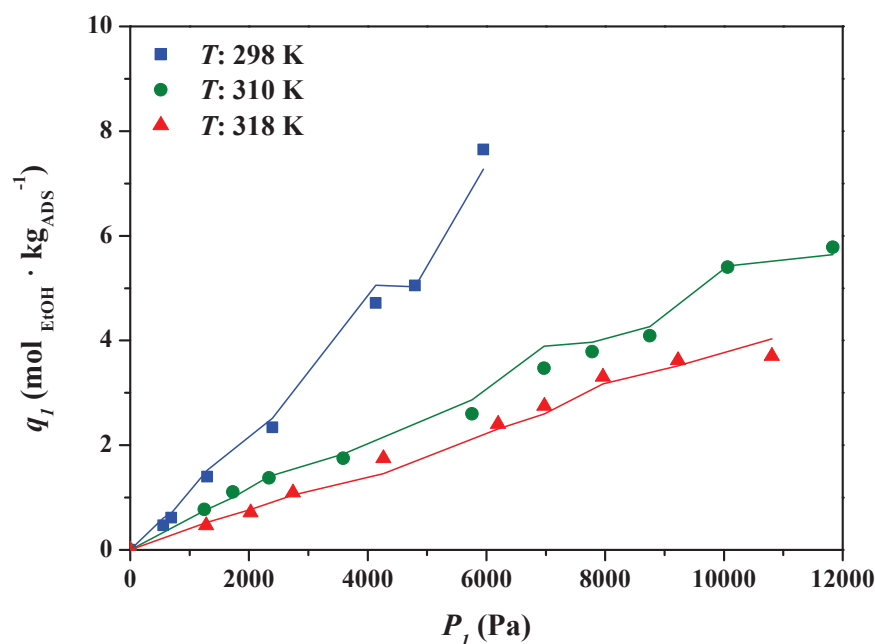


Figura 4.36 Isotermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre resina SP-207 (Delgado J.A. et al., 2011)

Los resultados siguen una tendencia que permite ajustarlos a isotermas tipo Henry (ecuación 2.2), de donde se obtienen la constante de Henry (K , en $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$), el factor preexponencial (K_0 , en Pa^{-1}) y la entalpía de adsorción (ΔH_{ADS} , en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$q_i = K p_i \quad (\text{Ec. 2.2})$$

$$K = K_0 e^{-\Delta H_{\text{ADS}}/RT} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

En el caso de la resina SP-207 (Figura 4.36), las variaciones de pendiente en la línea que representa los datos calculados con la ecuación son consecuencia de que los valores experimentales de la temperatura son ligeramente distintos, lo cual se ha tenido en cuenta en el ajuste.

La linealidad de las isotermas de adsorción en fase vapor se puede justificar mediante el mecanismo de adsorción de etanol en resinas poliméricas. Éste consiste en la disolución del etanol en la matriz polimérica (espacio libre entre las cadenas poliméricas), provocando el hinchamiento de la resina (Simpson E.J. et al., 1996). Giles C.H. (Giles C.H. et al., 1960) propuso que si la estructura del adsorbente se abre a medida que la carga de adsorbato aumenta se obtiene una isoterma lineal (tipo C).

Zeolita Beta

Los valores experimentales obtenidos para la masa adsorbida y capacidades de adsorción calculadas a las temperaturas estudiadas se presentan en las Tablas 4.26 a 4.29.

Tabla 4.26 Capacidades de adsorción para la zeolita beta a 303K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
393,44	0,26	0,097	2,098
577,83	0,37	0,137	2,969
1190,87	0,43	0,159	3,462
1466,83	0,39	0,145	3,147
1954,10	0,40	0,148	3,228
2771,48	0,44	0,163	3,542

Tabla 4.27 Capacidades de adsorción para la zeolita beta a 318K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
590,35	0,27	0,098	2,138
1289,46	0,33	0,122	2,663
1450,32	0,34	0,126	2,743
4128,56	0,41	0,150	3,268

Tabla 4.28 Capacidades de adsorción para la zeolita beta a 340K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
702,39	0,15	0,055	1,194
1357,37	0,17	0,065	1,404
3598,36	0,31	0,115	2,501
5001,43	0,33	0,122	2,655
6366,09	0,36	0,133	2,889

Tabla 4.29 Capacidades de adsorción para la zeolita beta a 353K

P_1 (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH·kg _{ADS} ⁻¹)
2174,08	0,21	0,078	1,703
3739,33	0,24	0,089	1,928
5426,57	0,28	0,103	2,243
5838,38	0,28	0,104	2,251

Las isothermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre zeolita beta a cada temperatura se presentan en la Figura 4.37. La tendencia de los resultados permite ajustarlos a una isoterma tipo Langmuir.

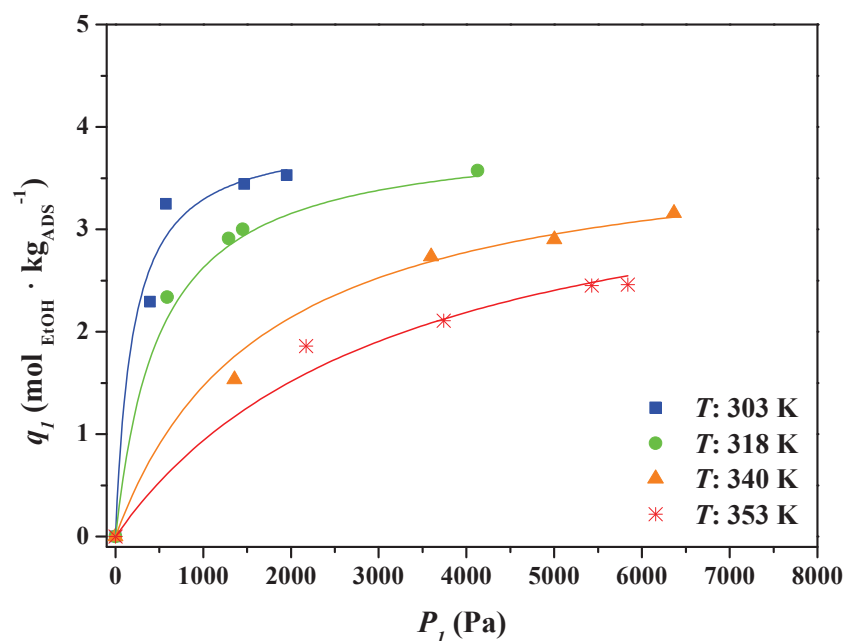


Figura 4.37 Isotermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre zeolita beta

Carbón activado BPL

Los valores experimentales obtenidos para la masa adsorbida y capacidades de adsorción calculadas a las temperaturas estudiadas para el carbón activado BPL se presentan en las Tablas 4.30 a 4.33.

Tabla 4.30 Capacidades de adsorción para carbón activado BPL a 303K

P_i (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)
505,31	0,51	0,141	3,064
814,34	0,64	0,179	3,894
849,24	0,65	0,180	3,906
1578,41	0,79	0,221	4,796
2037,91	0,88	0,246	5,341
3067,52	0,92	0,257	5,583

Tabla 4.31 Capacidades de adsorción para carbón activado BPL a 318K

P_i (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_1 (kg EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)	q_1 (mol EtOH · kg _{ADS} ⁻¹)
599,01	0,32	0,089	1,926
1116,19	0,50	0,139	3,016
1744,34	0,66	0,185	4,021
2757,73	0,79	0,219	4,754
5843,79	0,93	0,247	5,377
7685,87	0,89	0,260	5,656

Tabla 4.32 Capacidades de adsorción para carbón activado BPL a 333K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)
497,03	0,15	0,042	0,908
1122,75	0,25	0,069	1,496
1458,36	0,30	0,084	1,817
2747,73	0,44	0,123	2,670
5005,01	0,59	0,165	3,591
7612,47	0,72	0,200	4,354

Tabla 4.33 Capacidades de adsorción para carbón activado BPL a 351K

P_I (Pa)	$\Delta m_{inst.} \cdot 10^3$ (kg)	q_I (kg EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)	q_I (mol EtOH \cdot kg _{ADS} ⁻¹)
503,18	0,11	0,031	0,666
1059,43	0,14	0,040	0,860
1447,11	0,17	0,047	1,017
1991,91	0,21	0,058	1,253
2318,45	0,24	0,066	1,441
3579,29	0,30	0,085	1,841
6119,43	0,41	0,114	2,477

Las isothermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre carbón activado BPL a cada temperatura se presentan en la Figura 4.38.

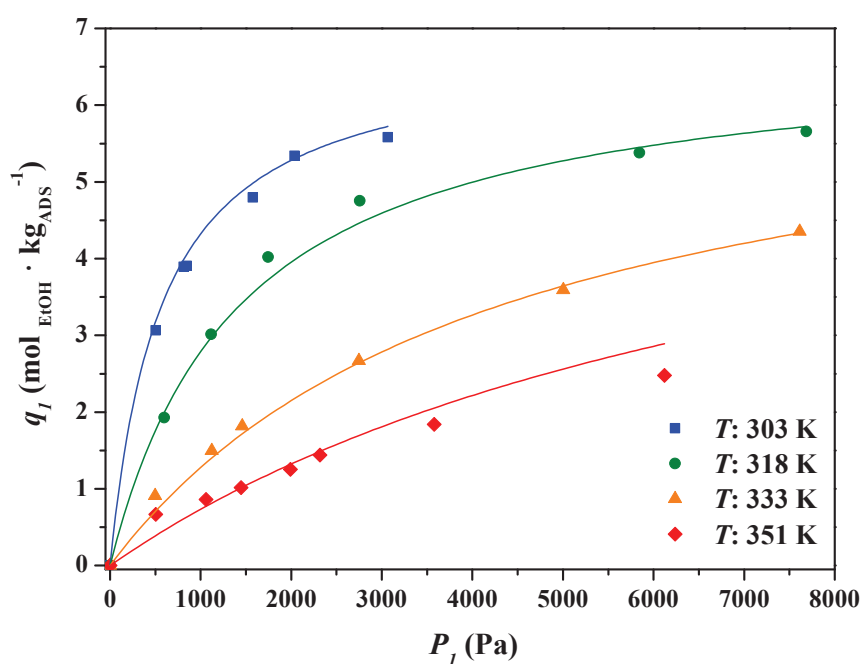


Figura 4.38 Isothermas de adsorción de etanol en fase vapor sobre carbón activado BPL

Los resultados obtenidos para los adsorbentes microporosos (zeolita beta y carbón activado BPL) se ajustaron a isothermas tipo Langmuir (ecuación. 2.4). De ellas se obtienen la capacidad de adsorción correspondiente a saturación de la monocapa (q_s , en $\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$), el factor preexponencial (b_{L0} , en Pa^{-1}) y la entalpía de adsorción (ΔH_{ADS} , en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$):

$$q_i = \frac{q_s b_L p_i}{1 + b_L p_i} \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$b_L = b_{L0} e^{-\Delta H_{\text{ADS}}/RT} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

Parámetros característicos de las isothermas en fase vapor

En la Tabla 4.34 se presentan los valores de los parámetros característicos de las isothermas de adsorción a las que se ajustan los resultados experimentales obtenidos para las resinas poliméricas.

Tabla 4.34 Parámetros obtenidos del estudio del equilibrio de adsorción en fase vapor para las resinas poliméricas. Isotherma tipo Henry

Adsorbente	K_0 (Pa^{-1})	ΔH_{ADS} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	r^2
Resina SP-70 ($T < 308 \text{ K}$)	$3,09 \cdot 10^{-17}$	77512	0,9696
Resina SP-70 ($T > 308 \text{ K}$)	$8,75 \cdot 10^{-11}$	39170	0,9689
Resina SP-207 ($T < 310 \text{ K}$)	$1,18 \cdot 10^{-13}$	57200	0,9880
Resina SP-207 ($T > 310 \text{ K}$)	$3,42 \cdot 10^{-10}$	36700	0,9914

Las isothermas de adsorción en fase vapor para las resinas poliméricas se ajustaron a isothermas tipo Henry (ecuaciones 4.45 y 4.46, respectivamente):

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= 3,09 \cdot 10^{-17} e^{\left[\frac{77512}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right]} p_1 & T < 308 \text{ K} \\ q_1 &= 8,75 \cdot 10^{-11} e^{\left[\frac{39170}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right]} p_1 & T > 308 \text{ K} \end{aligned} \right\} \text{SP-70} \quad (\text{Ec. 4.45})$$

$$\left. \begin{aligned} q_1 &= 1,18 \cdot 10^{-13} e^{\left[\frac{57226}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right]} p_1 & T < 310 \text{ K} \\ q_1 &= 3,42 \cdot 10^{-10} e^{\left[\frac{36700}{R} \left(\frac{1}{T}\right)\right]} p_1 & T > 310 \text{ K} \end{aligned} \right\} \text{SP-207} \quad (\text{Ec. 4.46})$$

Se aprecia una mayor afinidad del etanol por la resina SP-70 debido al mayor valor de la entalpía de adsorción en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La entalpía de adsorción disminuye para temperaturas superiores a 308 K, por lo que trabajar a temperaturas superiores favorecería la regeneración de estos adsorbentes. Este descenso se puede atribuir al efecto que el mecanismo de disolución en la matriz polimérica provoca en la entalpía neta de adsorción, que adquiere mayor importancia al incrementar la temperatura, ya que aumenta el volumen libre de polímero. Cuando la adsorción se ve favorecida (temperaturas bajas), parte del calor neto de adsorción se utiliza para formar un “hueco” en la matriz polimérica para que puedan acceder las moléculas de adsorbato (Simpson E.J et al., 1996).

En la Tabla 4.35 se presentan los valores de los parámetros característicos de las isothermas de adsorción para los adsorbentes microporosos.

Tabla 4.35 Parámetros obtenidos del estudio del equilibrio de adsorción en fase vapor para el carbón activado BPL y la zeolita beta. Isotherma tipo Langmuir

Adsorbente	q_s (mol·kg _{ADS} ⁻¹)	b_{LO} (Pa ⁻¹)	ΔH_{ADS} (J·mol ⁻¹)	r^2
Zeolita Beta	3,95	$1,53 \cdot 10^{-11}$	49356	0,9908
Carbón activado BPL	6,74	$4,54 \cdot 10^{-12}$	49000	0,9964

En el caso de la zeolita beta y carbón activado BPL las isothermas de adsorción son tipo Langmuir (ecuaciones 4.47 y 4.48, respectivamente).

$$q_1 = \frac{3,95 \cdot 1,53 \cdot 10^{-11} e^{(49356/RT)} p_1}{1 + 1,53 \cdot 10^{-11} e^{(49356/RT)} p_1} \quad (\text{Ec. 4.47})$$

$$q_1 = \frac{6,74 \cdot 4,54 \cdot 10^{-12} e^{(49000/RT)} p_1}{1 + 4,54 \cdot 10^{-12} e^{(49000/RT)} p_1} \quad (\text{Ec. 4.48})$$

La entalpía de adsorción para la zeolita beta, 49356 J·mol⁻¹, presentó un valor muy similar al que se obtuvo con el carbón activado BPL, 49000 J·mol⁻¹. Se obtuvieron valores del mismo orden de magnitud para ambos coeficientes pre-exponenciales. Las capacidades de adsorción para el carbón activado BPL fueron mayores que para la zeolita beta, lo cual se justifica por su mayor volumen de microporos (Tabla 3.1). La comparación de los parámetros de ambas isothermas permite concluir que la fuerza de adsorción del etanol es similar para ambos adsorbentes, sin embargo, el carbón activado BPL permite adsorber mayor cantidad.

4.5. CINÉTICA DE ADSORCIÓN EN FASE VAPOR

4.5.1. Regeneración

La regeneración es la última etapa del proceso cíclico propuesto. En esta etapa se desorbe el etanol retenido en el sólido por el paso de aire caliente a través de la columna. Para el estudio de esta etapa se llevaron a cabo varios experimentos de desorción a diferentes caudales de aire y temperaturas iniciales del lecho. Se registró la variación del peso y de la temperatura en el interior del sólido adsorbente en cada uno de los experimentos. Los experimentos constan de dos etapas en serie, en la primera se produce el llenado completo del lecho con etanol absoluto a una temperatura determinada, y en la segunda, la desorción total del etanol con aire a la misma temperatura.

A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 4.39 la evolución de la masa de la instalación y la temperatura del lecho durante la etapa de llenado con etanol absoluto para un experimento llevado sobre carbón activado BPL utilizando un caudal de aire de $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y una temperatura de 315 K. La masa de la instalación aumenta de forma constante (pendiente de la recta \diamond caudal másico de la bomba) durante todo el experimento hasta que la columna se llena de etanol, a partir de ese momento, la masa se mantiene constante. La temperatura presenta una variación claramente asociada al fenómeno de adsorción. Permanece constante mientras el etanol se adsorbe en la parte inferior del lecho y, aumenta bruscamente cuando el frente de adsorción llega al punto del lecho donde se encuentra el termopar ($z/L = 0,9$). Este aumento es indicativo de que el proceso de adsorción es exotérmico.

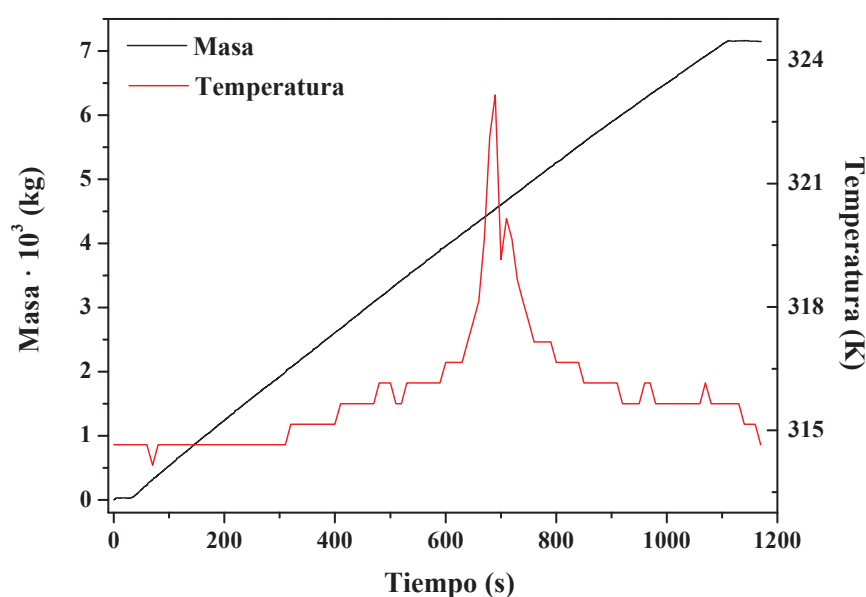


Figura 4.39 Variación de la masa y de la temperatura del lecho ($z/L = 0,9$) en la etapa de llenado para el carbón activado BPL. T : 315 K, Q_{AIRE} : $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

En la etapa de desorción ocurren dos fenómenos. En primer lugar, la evaporación del etanol no adsorbido (no ligado) y, posteriormente, la desorción del etanol adsorbido (ligado). Ambos fenómenos son endotérmicos (lo que produce una disminución de la temperatura del sólido adsorbente). La variación de la temperatura en todos los experimentos es similar, consta de una bajada muy brusca al principio para después ascender poco a poco hasta alcanzar el valor inicial.

A modo de ejemplo, se presenta en la Figura 4.40 la variación de la temperatura y la masa para un experimento de desorción de etanol sobre carbón activado BPL utilizando un caudal de aire de $8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y una temperatura de 315 K.

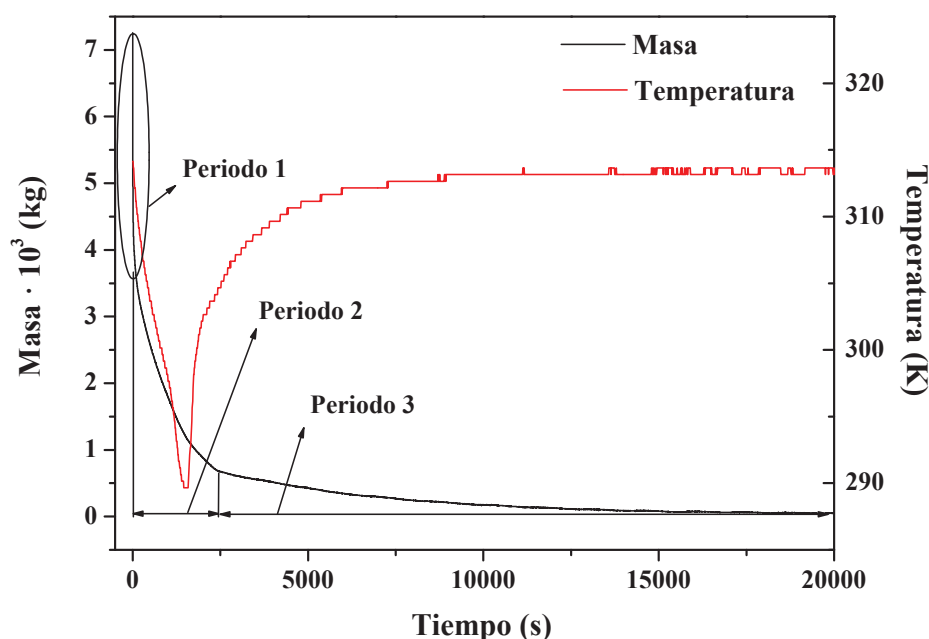


Figura 4.40 Variación de la masa y de la temperatura del lecho ($z/L = 0,9$) en la etapa de desorción para el carbón activado BPL. $T: 315 \text{ K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 8 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

La evolución de la masa se puede dividir en tres periodos:

- Una rápida caída inicial del peso debido al drenaje del etanol (en los tubos y entre las partículas de adsorbente), provocado por la corriente de aire entrante.
- Una disminución lineal del peso, debido a la evaporación del etanol no ligado.
- Una disminución mucho más lenta del peso, la cual indica la desorción del etanol ligado. La entalpía requerida para la desorción del etanol ligado es mayor que la entalpía requerida para la evaporación del etanol no ligado ($42300 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ a la temperatura de ebullición del etanol (Diogo H.P. et.al., 1995)), de ahí que el tiempo requerido para esta etapa sea mayor.

La disminución de la temperatura en el lecho se debe principalmente al calor necesario para evaporar el etanol no ligado y desorber el etanol retenido en los poros (ligado). Este calor se obtiene del sólido que, en consecuencia, se enfría. La disminución de la temperatura del sólido es proporcional a la masa de sólido, a la entalpía de vaporización/adsorción y a la capacidad calorífica del sólido en cuestión. Una vez finalizada esta etapa, la temperatura del lecho aumenta nuevamente hasta el valor inicial.

Se realizó un estudio de la influencia del caudal de aire (Q_{AIRE} , en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) y la temperatura (T , en K) en la etapa de regeneración como principales variables que afectan al proceso de regeneración sobre los diferentes adsorbentes. El caudal de aire toma valores desde $1,8 \cdot 10^{-6}$ a $11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, y la temperatura desde 298 K a 363 K. En este sentido y para optimizar la etapa de regeneración hay que seleccionar la combinación de variables que permita una regeneración del lecho en el menor tiempo posible con el menor consumo energético.

Resina polimérica SP-70

En la Tabla 4.36 se presentan las condiciones experimentales de algunos de los experimentos realizados con la resina SP-70.

Tabla 4.36 Experimentos de desorción para la resina SP-70

Experimento	$Q_{AIRE} \cdot 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	T (K)
Exp 1	1,9	307
Exp 2	6,2	307
Exp 3	8,5	307
Exp 4	11,0	307
Exp 5	6,3	299
Exp 6	6,4	317

Las curvas de variación de masa y temperatura para la resina SP-70 en los experimentos recogidos en la Tabla 4.36 se presentan en las Figuras 4.41 y 4.42. La rápida caída inicial de la masa se debe al drenaje del etanol retenido en las tuberías y en los huecos que dejan las partículas de adsorbente. Después, se observa una disminución asociada a la desorción del etanol, tanto evaporación del no ligado como desorción del ligado. El aumento del caudal de aire (experimentos 1 a 4) permite desorciones rápidas (Figura 4.41a) y provoca disminuciones de temperatura mayores (Figura 4.41b) que son proporcionales a la masa evaporada.

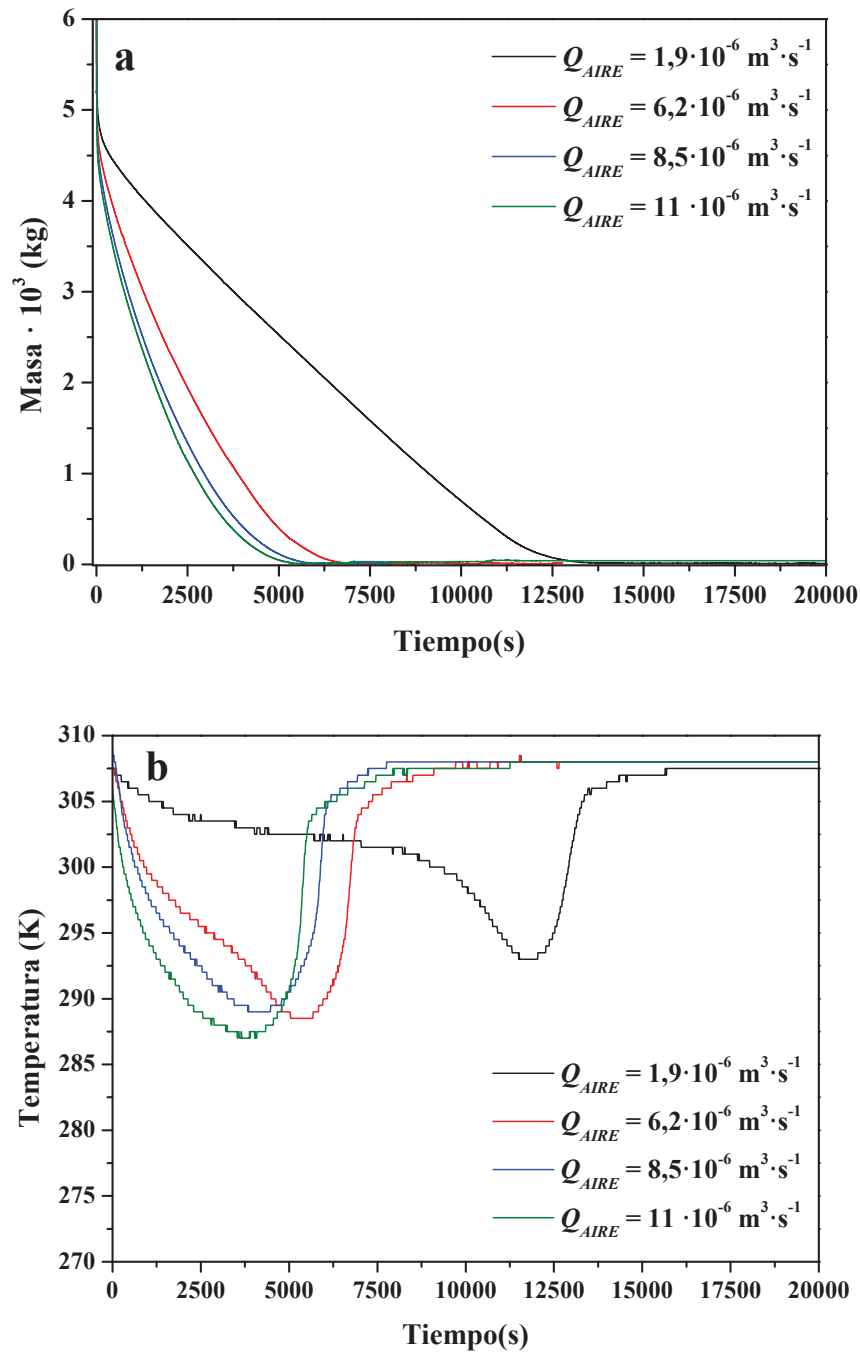


Figura 4.41 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con el caudal de aire del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para la resina SP-70. T : 307 K

A mayor temperatura inicial (experimentos 5, 2, 6) la desorción se acelera (Figura 4.42a), debido al importante efecto de la temperatura en la isoterma de adsorción en fase vapor y en la presión de vapor del etanol.

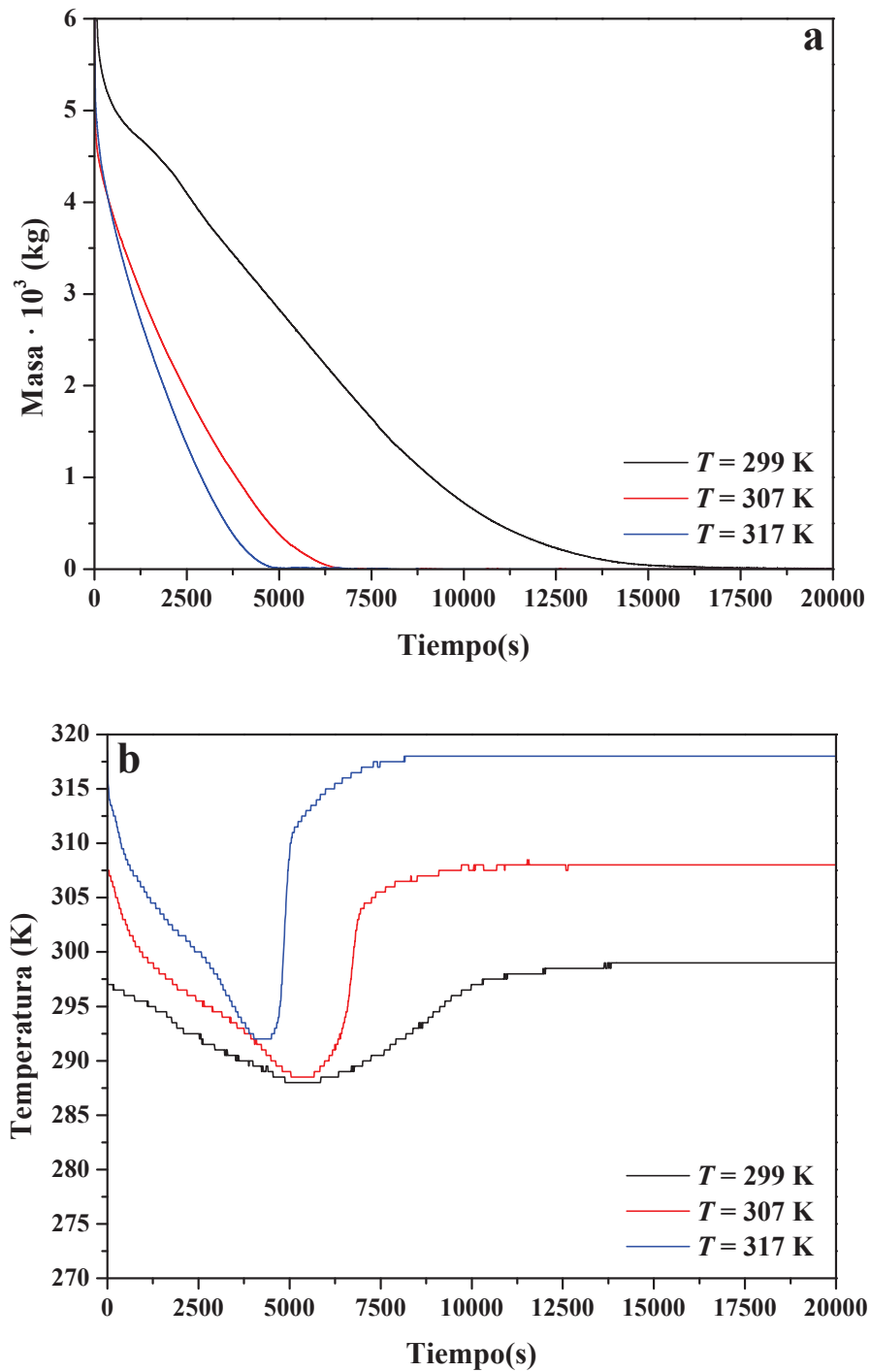


Figura 4.42 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con la temperatura del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para la resina SP-70. $Q_{AIRE}: 6,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Las Figuras 4.41b y 4.42b representan la evolución de la temperatura del lecho ($z/L=0,9$). La brusca disminución de la temperatura de la columna corresponde a la vaporización del etanol no ligado (periodo 2). Una vez que todo el etanol no ligado se ha consumido, la temperatura aumenta rápido hasta hacerse constante. Utilizar mayores temperaturas favorece la evaporación del etanol no ligado (recuperación de la temperatura

inicial más rápidamente) y proporciona variaciones de temperatura mayores en la columna, debido a la mayor evaporación de masa por unidad de tiempo. Este efecto se aprecia claramente en la variación de la temperatura en el experimento 6 ($T = 317$ K, pico estrecho) y en el experimento 5 ($T = 299$ K, pico ancho).

Resina polimérica SP-207

En la Tabla 4.37 se presentan las condiciones experimentales de algunos de los experimentos realizados con la resina SP-207.

Tabla 4.37 Experimentos de desorción para la resina SP-207

Experimento	$Q_{AIRE} \cdot 10^6$ ($m^3 s^{-1}$)	T (K)
Exp 7	2,1	300
Exp 8	4,1	300
Exp 9	6,3	300
Exp 10	10,6	300
Exp 11	11,2	304
Exp 12	11,2	308
Exp 13	11,2	310
Exp 14	11,2	321

La influencia del caudal de aire y de la temperatura sobre la variación de la masa y la temperatura del lecho es la misma que para la resina SP-70. A la vista de los resultados, se puede afirmar que es posible regenerar el lecho en menos de 2 horas en condiciones suaves ($T \sim 300$ K) para la resina SP-207 (experimento 10). El mismo tiempo de regeneración se podría conseguir para la resina SP-70 si se trabaja a una temperatura algo mayor ($T \sim 307$ K). De esta forma el caudal de aire necesario se reduciría (experimentos 8,9 y 10). Estos tiempos son del mismo orden de magnitud que los empleados en procesos de adsorción con variación de temperatura (TSA, Gales L. et al., 2003).

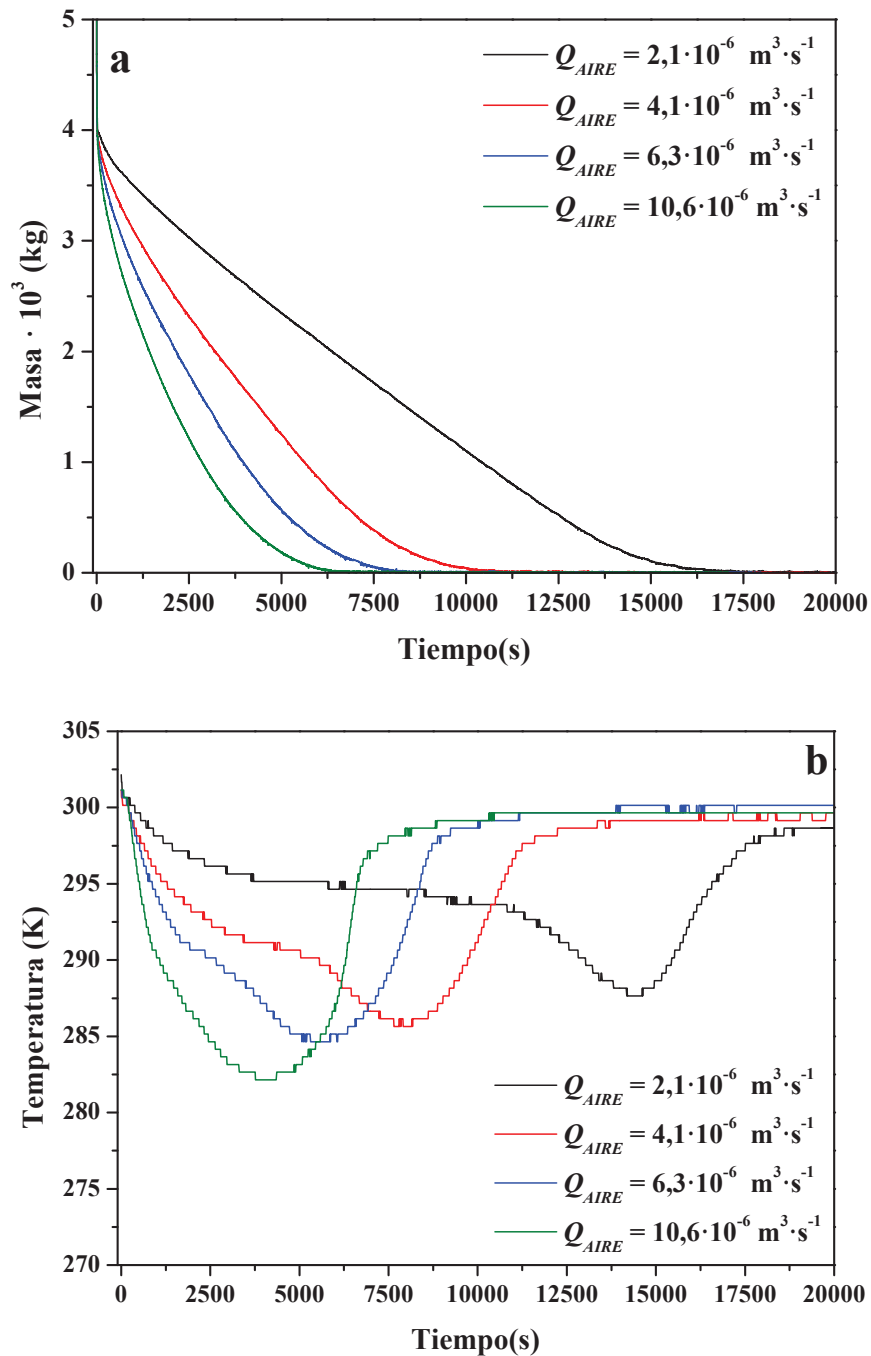


Figura 4.43 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con el caudal de aire del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para la resina SP-207. $T: 300\text{ K}$

Empleando el proceso de regeneración propuesto a bajas temperaturas, se podría utilizar el calor residual procedente de plantas de generación de energía (Ganapathy T. et al., 2009), de forma que el consumo energético del proceso global se vería reducido. Otra gran ventaja del uso de temperaturas suaves para la regeneración del lecho es que la adsorción podría tener lugar a la misma temperatura sin necesidad de enfriamiento previo del lecho. La cantidad de aire alimentado por kilogramo de etanol recuperado en el experimento 12 para la resina SP-

207 ($11,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ y 308 K) es similar a la propuesta por Pitt W.W. (Pitt W.W. et al., 1983) en su proceso ($13 \text{ kg aire} \cdot \text{kg}^{-1}$ etanol).

De la misma forma que para la resina SP-70, un aumento de la temperatura de regeneración proporciona menores tiempos de regeneración (Figura 4.44a) y mayores decrementos de temperatura durante la vaporización del etanol no ligado (periodo 2, Figura 4.44b).

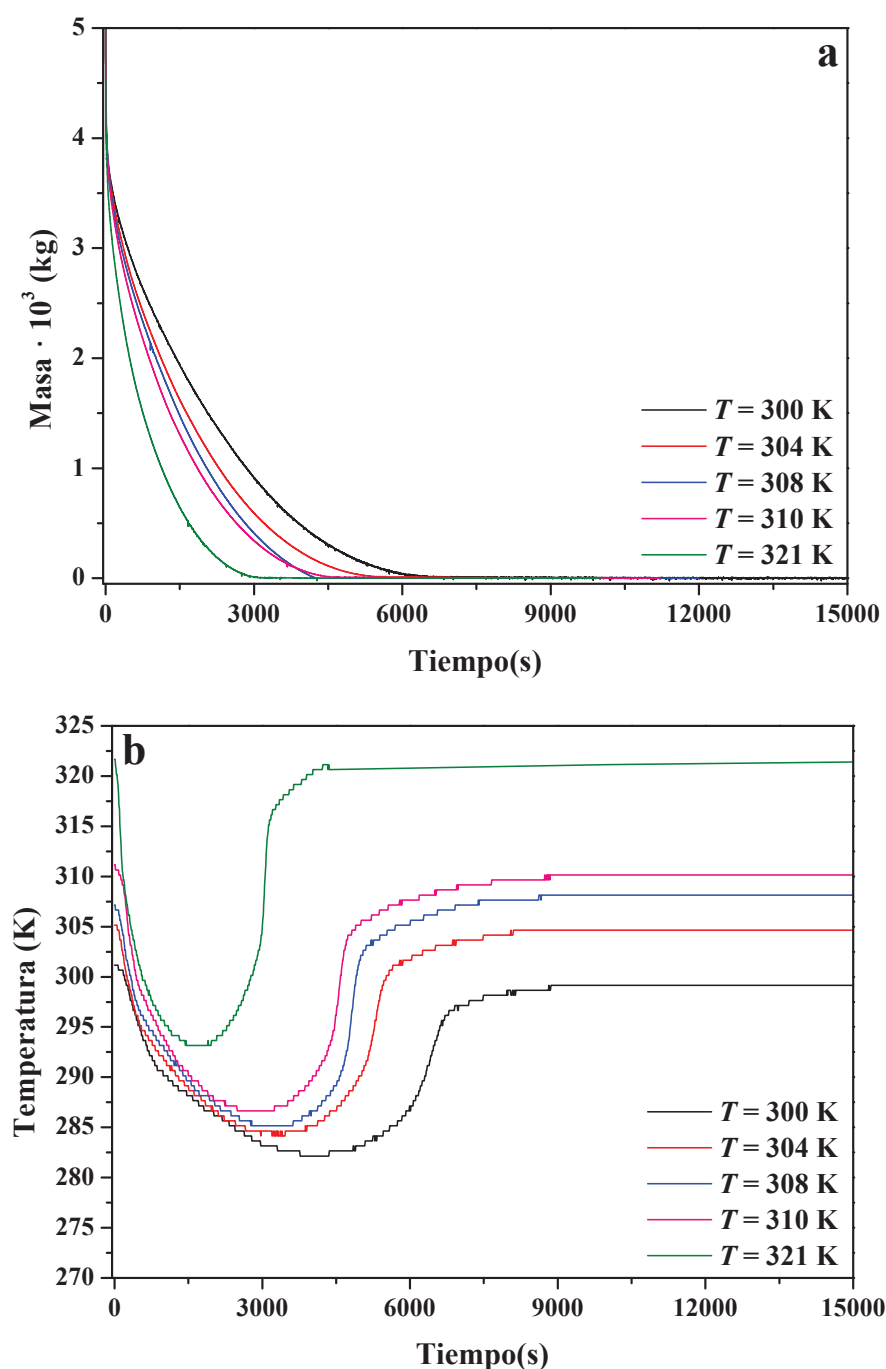


Figura 4.44 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con la temperatura del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para la resina SP-207. Q_{AIRE} : $11 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Zeolita beta

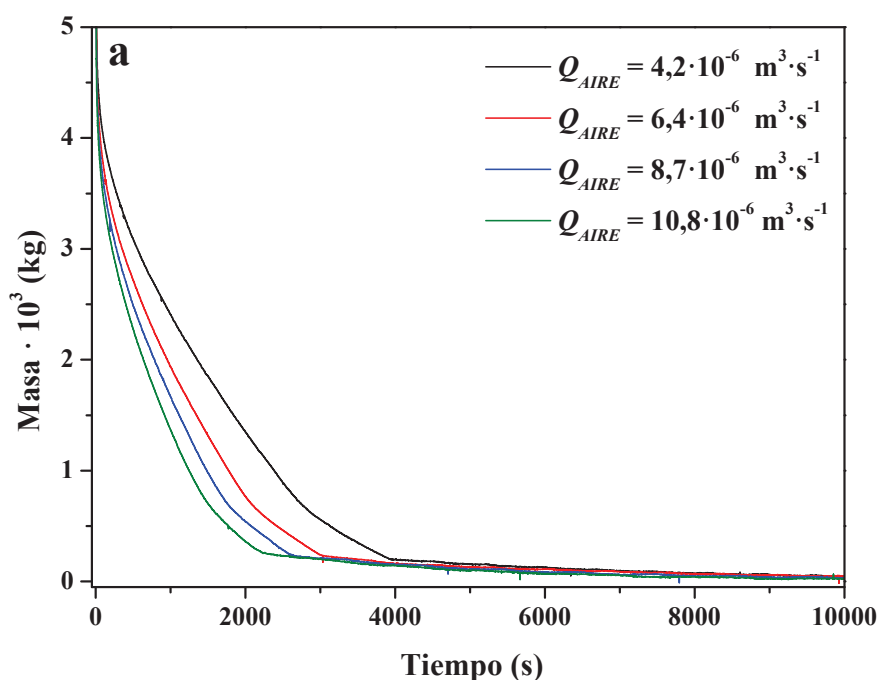
Para la zeolita beta las condiciones experimentales de los experimentos seleccionados para el estudio se presentan a continuación (Tabla 4.38).

Tabla 4.38 Experimentos de desorción para la zeolita beta

Experimento	$Q_{AIRE} \cdot 10^6$ ($m^3 s^{-1}$)	T (K)
Exp 15	4,2	318
Exp 16	6,4	318
Exp 17	8,7	318
Exp 18	10,8	318
Exp 19	8,6	308
Exp 20	8,7	333

La presencia de microporos en la estructura de la zeolita beta hace que la variación de la masa presente un codo más definido entre los periodos 2 y 3 (Figuras 4.45a y 4.46a) que en el caso de las resinas poliméricas. La diferenciación entre microporos y macroporos en la zeolita beta permite observar claramente la etapa de evaporación del etanol no ligado y desorción del etanol ligado.

De igual forma que para las resinas poliméricas, un aumento del caudal del aire favorece la regeneración del lecho y recuperación de la temperatura inicial (Figura 4.45: experimentos 15, 16, 17 y 18).



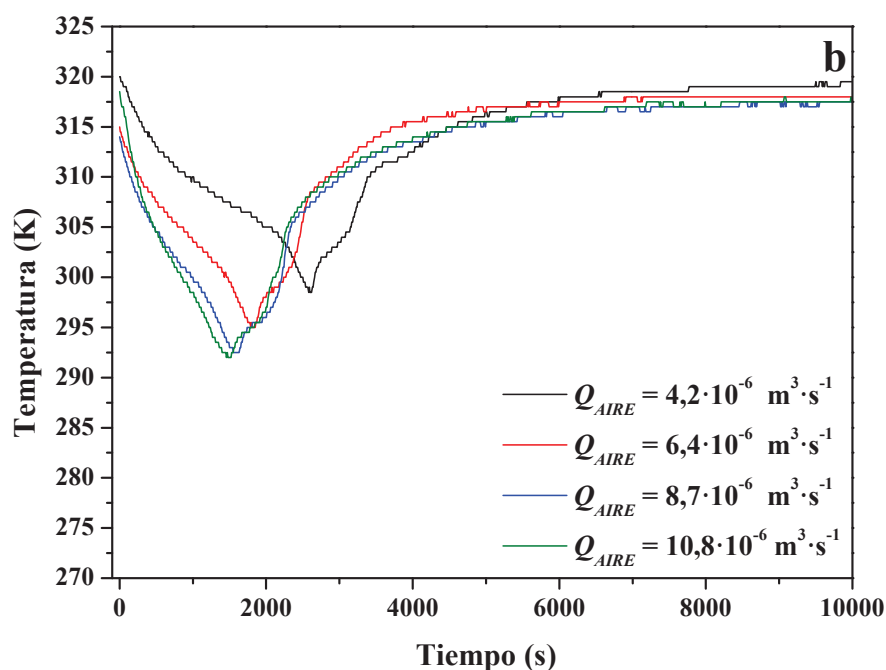
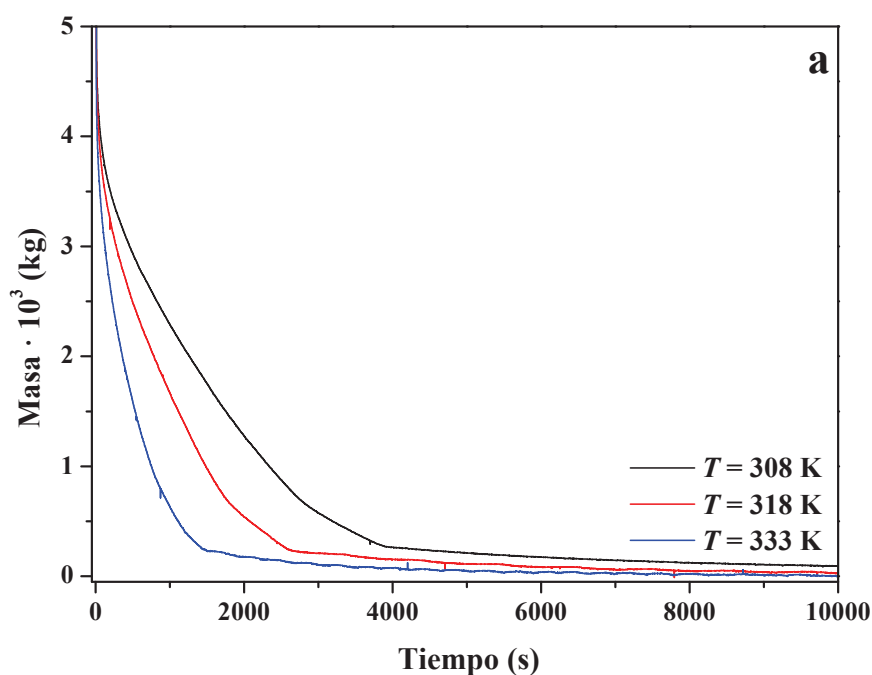


Figura 4.45 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con el caudal de aire en la etapa de desorción ($z/L = 0,9$) para la zeolita beta. $T: 318$ K

Los experimentos realizados a mayor temperatura de la pared de la columna (Figura 4.46: experimentos 19, 17 y 20) permiten que la regeneración sea más rápida, lo que también hace que la variación de temperatura en el lecho sea mayor (proporcional a la masa evaporada).



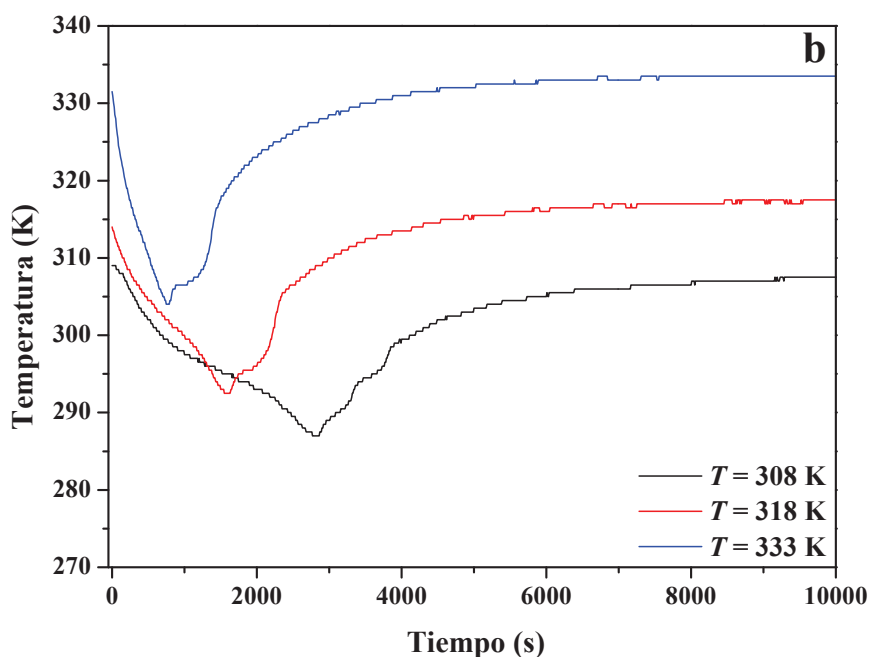


Figura 4.46 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con la temperatura del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para la zeolita beta. $Q_{AIRE}: 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Carbón activado BPL

En la Tabla 4.39 se presentan los experimentos seleccionados sobre carbón activado BPL para estudiar la influencia del caudal de aire y de la temperatura del lecho, cuyos resultados se muestran en las Figuras 4.47 y 4.48.

Tabla 4.39 Experimentos de desorción carbón activado BPL

Experimento	$Q_{AIRE} \cdot 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	T (K)
Exp 21	3,9	321
Exp 22	6,0	321
Exp 23	8,3	321
Exp 24	6,2	313
Exp 25	6,1	338
Exp 26	6,0	344

En las Figuras 4.47a y b se observa de un modo acusado el codo o ángulo que separa el periodo 2 del 3, debido a que el carbón activo es el sólido de los cuatro estudiados que presenta un mayor volumen de microporos (Capítulo III. Tabla 3.1).

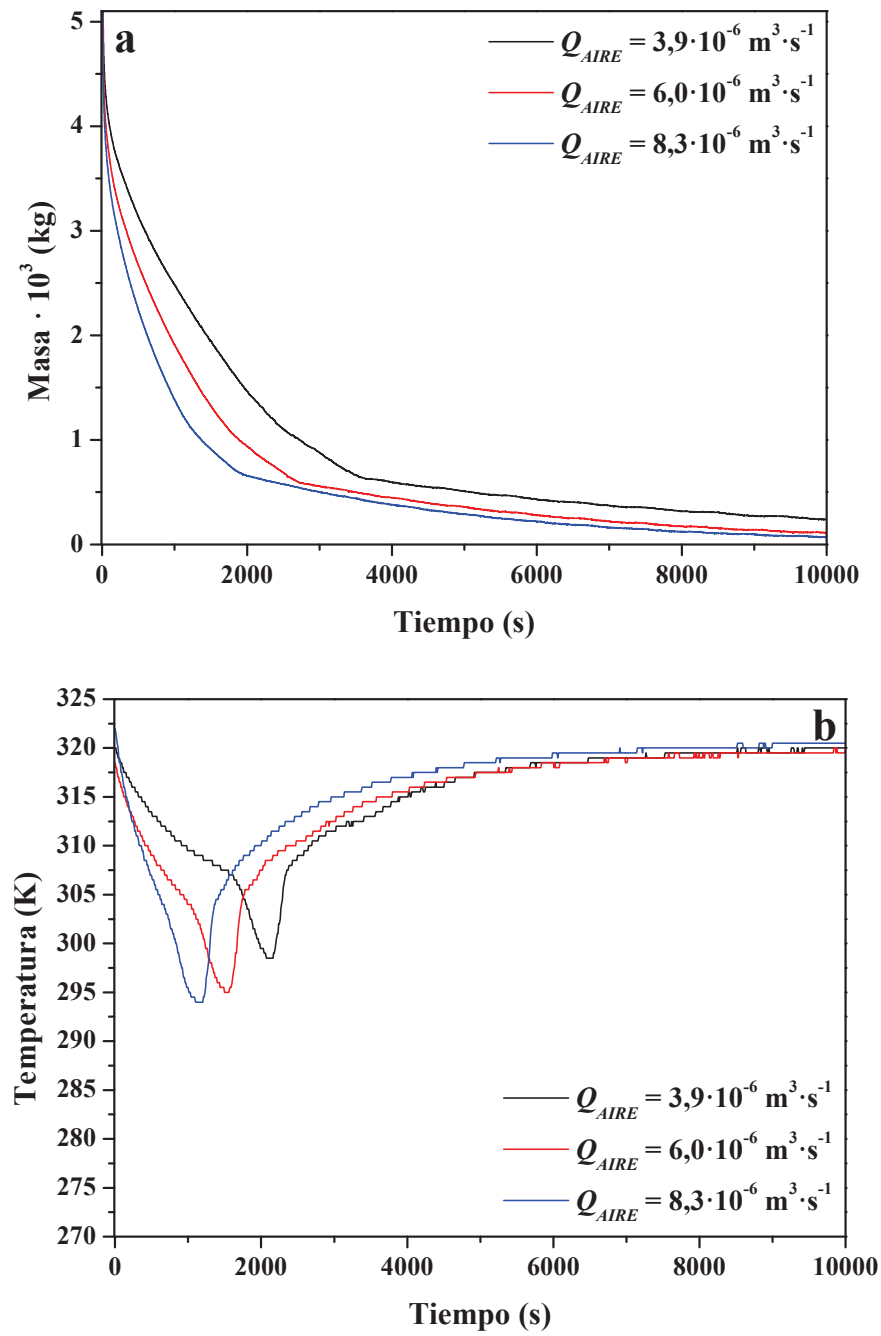


Figura 4.47 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con el caudal de aire en la etapa de desorción ($z/L = 0,9$) para el carbón activado BPL. $T: 321 \text{ K}$

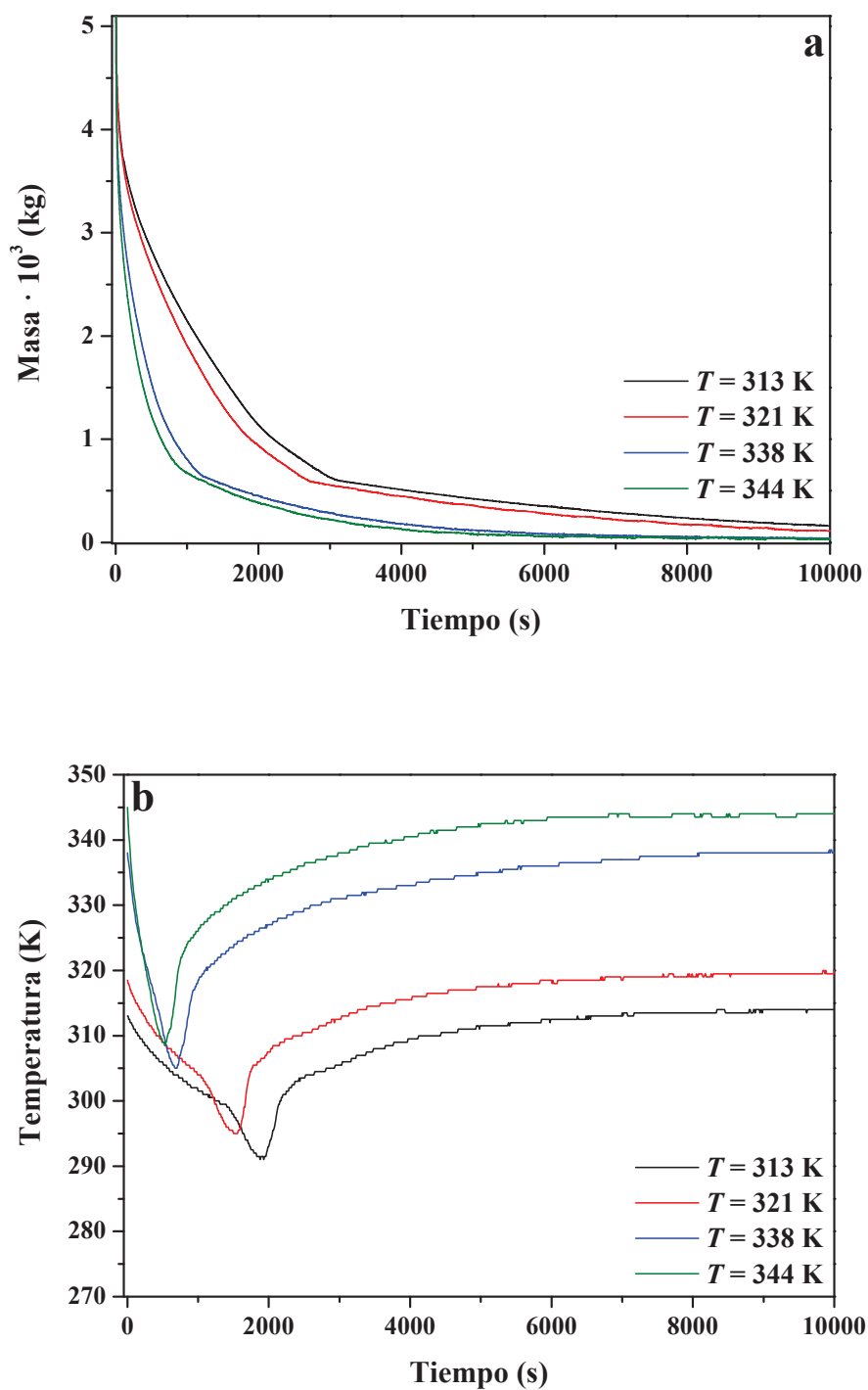


Figura 4.48 Variación de la masa (a) y de la temperatura (b) del lecho con la temperatura del proceso de desorción ($z/L = 0,9$) para el carbón activado BPL. $Q_{AIRE}: 6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Comparación entre los adsorbentes estudiados

A continuación, se hace una comparación de las curvas de desorción para los adsorbentes estudiados. En primer lugar se comparan las resinas poliméricas (Figura 4.49). Ambas presentan una estructura de poros similar y valores del mismo orden de magnitud para la entalpía de adsorción. Se aprecia que la cantidad de etanol no ligado retenido por la resina SP-70 es mayor y la velocidad de evaporación de éste es similar en ambos casos (pendientes similares en esa zona). El perfil de temperaturas en ambos casos es similar, destaca en la resina SP-207 que la disminución de la temperatura es mayor.

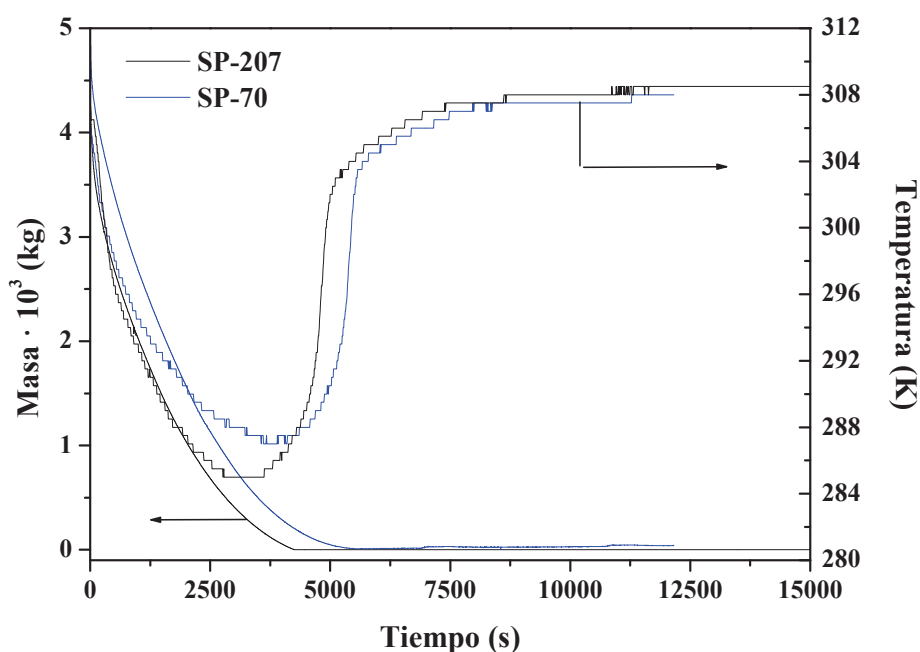


Figura 4.49 Evolución de la masa (línea continua) y temperatura (línea discontinua) para las resinas SP-70 y SP-207. $T: 307\text{ K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 11 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

La comparación de las curvas de desorción para el carbón activado BPL y la zeolita beta se presenta en la Figura 4.50. Se puede afirmar que el carbón activado BPL presenta una mayor capacidad de adsorción de etanol que la zeolita beta, debido al mayor tiempo de regeneración requerido. El perfil de temperatura del proceso es prácticamente igual, lo que hace patente la similitud de las entalpías de adsorción. Cabe destacar nuevamente lo pronunciado que es el paso de etanol no ligado a ligado (codo marcado), debido a la estructura de poros bidispersa de los adsorbentes comparados.

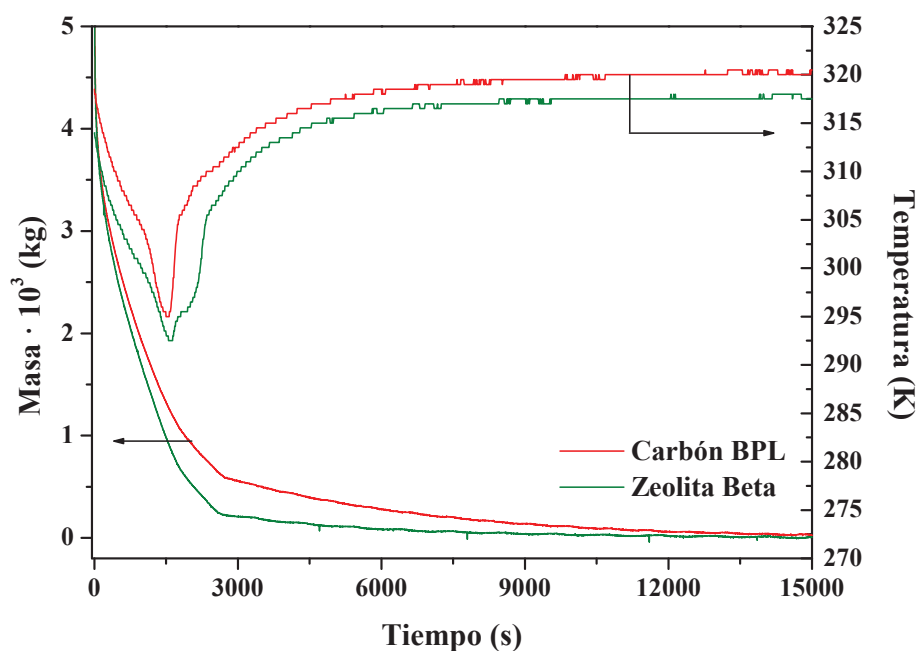


Figura 4.50 Evolución de la masa (línea continua) y temperatura (línea discontinua) para el carbón activado BPL ($T: 321\text{K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 8,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) y la zeolita beta ($T: 318 \text{ K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Por último, se comparan el carbón activado BPL y la resina SP-207 (Figura 4.51). En el carbón activado BPL se aprecia que el etanol se adsorbe con más fuerza ya que su desorción total es más lenta. Otro factor indicativo de esta fortaleza es la entalpía de adsorción, $49000 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el carbón activado BPL y, $36700 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para la resina SP-207 (a temperaturas superiores a 310 K).

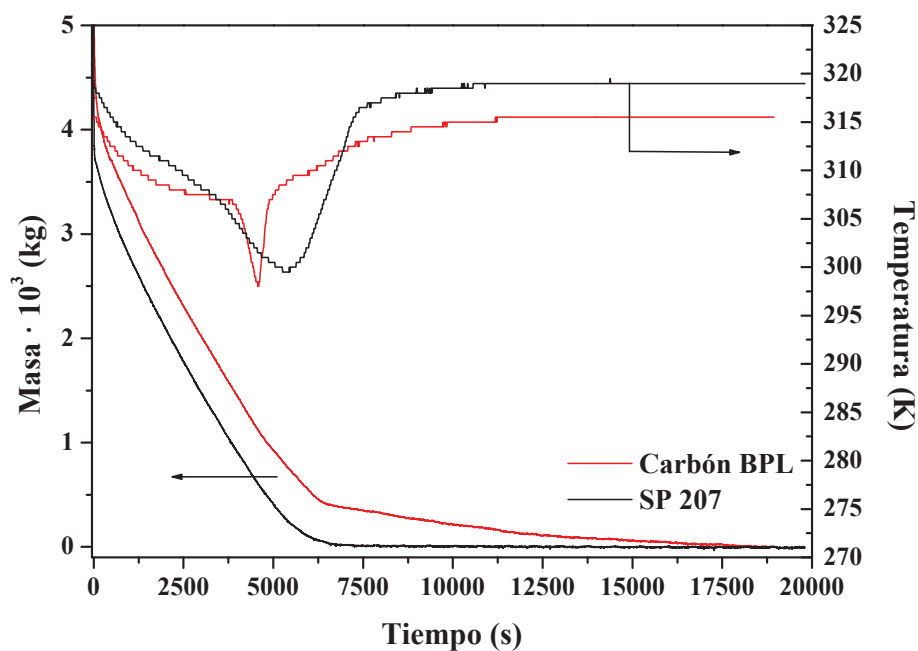


Figura 4.51 Evolución de la masa (línea continua) y temperatura (línea discontinua) para el carbón activado BPL ($T: 315\text{K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) y la resina SP-207 ($T: 318\text{K}$, $Q_{\text{AIRE}}: 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Las curvas presentan diferencias significativas tanto para la masa (en el codo) como la temperatura (pico estrecho), esto se debe a la clara diferenciación entre etanol ligado y no ligado para el carbón activado BPL (no ligado en macroporos y ligado en microporos). Para la resina SP-207 esta diferencia no existe al no tener microporos.

4.6. MODELADO DE LA ETAPA DESORCIÓN-REGENERACIÓN

El modelado se ha planteado para la resina SP-207 y el carbón activado BPL, ya que eran los adsorbentes que han presentado mejores resultados en el proceso de separación de las mezclas etanol-agua.

4.6.1. Modelo teórico

El modelo que se emplea está basado en el planteamiento y resolución de los correspondientes balances de materia, energía y cantidad de movimiento. Se consideran las siguientes suposiciones y simplificaciones:

- 1) El patrón de flujo se describe con el modelo de flujo pistón con dispersión axial.
- 2) La fase gas se comporta como una mezcla ideal.
- 3) Se consideran despreciables los gradientes radiales de concentración y temperatura.
- 4) Existe equilibrio térmico entre el gas y el sólido adsorbente.
- 5) La cantidad de etanol retenida en el lecho se divide entre etanol no ligado (etanol líquido) y etanol ligado (etanol adsorbido, que se ve afectado por la superficie del adsorbente).
- 6) Las principales resistencias a la desorción del etanol ligado y no ligado se describen mediante un modelo tipo *Lineal Driving Force* (LDF, Glueckauf E. y Coates J.I., 1947).

Las suposiciones 1) a 4) se utilizan normalmente en el modelado de la dinámica de la transferencia de masa y energía de los procesos de adsorción por variación de temperatura (Delage F. et al. 2000; Gales L. et al., 2003; Giraudet S. et al., 2009).

En estos procesos la etapa de regeneración suele comenzar cuando la columna está cargada de los compuestos adsorbidos, es decir, no hay etanol no ligado en la columna. Para que el modelo se adecue a la nueva situación (existencia de compuesto no ligado) se incluye la suposición 5).

La suposición 6) se incluye para facilitar la resolución numérica del modelo (Gu J. et al., 1999; Delage F. et al. 2000; Gales L. et al., 2003; Giraudet S. et al., 2009).

A continuación, se presentan las ecuaciones del modelo que describe el proceso de regeneración:

- Balance total de materia:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon_L} \frac{\partial}{\partial z} (uC) - \frac{n_{no\ ligado} + n_{ligado}}{\varepsilon_L} \quad (\text{Ec. 4.49})$$

donde C es la concentración total del gas ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$); t , el tiempo (s); ε_L , la fracción de huecos del lecho; u , la velocidad superficial ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) y z , la coordenada axial. $n_{no\ ligado}$ y n_{ligado} son las velocidades de transferencia de materia entre el gas y el líquido para el etanol no ligado y, entre el gas y la fase adsorbida para el etanol ligado, respectivamente ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$). Se asumió que la transferencia de materia del gas inerte entre el gas y el sólido es despreciable. La concentración total viene dada por la siguiente ecuación (ecuación 4.50):

$$C = \frac{P}{RT_g} \quad (\text{Ec. 4.50})$$

donde P es la presión total (Pa), T_g es la temperatura del gas (K) y R es la constante de los gases ($8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

La variación de la presión con el tiempo se obtiene de las ecuaciones 4.51 y 4.52:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = RT_g \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{P}{T_g} \frac{\partial T_g}{\partial t} \quad (\text{Ec. 4.51})$$

- Caída de presión en el lecho fijo (Ergun S., 1952):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150\mu(1 - \varepsilon_L)^2}{\varepsilon_L^3 d_p^2} u + \frac{1,75\rho_F(1 - \varepsilon_L)}{\varepsilon_L^2 d_p} u^2 \quad (\text{Ec. 4.52})$$

donde μ es la viscosidad del gas ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ρ es la densidad del gas ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) y d_p es el diámetro de partícula (m).

- Balances de materia para el etanol (ecuación 4.53) y el gas inerte (ecuación 4.54):

$$\frac{\partial (Cy_{etanol})}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (uCy_{etanol}) + D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_{etanol}}{\partial z} \right) - \frac{n_{no\ ligado} + n_{ligado}}{\varepsilon} \quad (\text{Ec. 4.53})$$

$$\frac{\partial (Cy_{gas})}{\partial t} = \frac{-1}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial z} (uCy_{gas}) + D_L \frac{\partial}{\partial z} \left(C \frac{\partial y_{gas}}{\partial z} \right) \quad (\text{Ec. 4.54})$$

donde y es la fracción molar de etanol o gas inerte en la fase gas y D_L es el coeficiente de dispersión axial ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Este coeficiente se determinó con la siguiente correlación recogida en bibliografía (Ruthven D.M., 1984):

$$D_L = 0,73 D_m + \frac{u d_p / 2 \varepsilon_L}{1 + \frac{9,49 \varepsilon_L D_m}{u d_p}} \quad (\text{Ec. 4.55})$$

donde D_m es la difusión molecular del etanol-aire ($1,35 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 298 K).

Al desarrollar las derivadas parciales y sustituir la ecuación 4.49 en las ecuaciones 4.53 y 4.54, se obtuvo la variación de la fracción molar de etanol y del gas inerte con el tiempo (ecuaciones 4.56 y 4.57):

$$\frac{\partial y_{\text{etanol}}}{\partial t} = \frac{D_L}{C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_{\text{etanol}}}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 y_{\text{etanol}}}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial y_{\text{etanol}}}{\partial z} - \frac{n_{\text{no ligado}} + n_{\text{ligado}}}{\varepsilon C} (1 - y_{\text{etanol}}) \quad (\text{Ec. 4.56})$$

$$\frac{\partial y_{\text{gas}}}{\partial t} = \frac{D_L}{C} \frac{\partial C}{\partial z} \frac{\partial y_{\text{gas}}}{\partial z} + D_L \frac{\partial^2 y_{\text{gas}}}{\partial z^2} - \frac{u}{\varepsilon} \frac{\partial y_{\text{gas}}}{\partial z} + \frac{(n_{\text{no ligado}} + n_{\text{ligado}}) y_{\text{gas}}}{\varepsilon C} \quad (\text{Ec. 4.57})$$

- Balance de energía:

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{\lambda \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} (u C c_{p,g} T_g) + n_{\text{no ligado}} (-\Delta H_{\text{no ligado}}) + n_{\text{ligado}} (-\Delta H_{\text{ligado}}) - \frac{2 h_w}{r_w} (T_g - T_w)}{\varepsilon C c_{v,g} + (1 - \varepsilon) \rho_p [c_{p,s} + c_{p,l} (q_{\text{no ligado}} + q_{\text{ligado}})]} \quad (\text{Ec. 4.58})$$

donde λ es el coeficiente térmico de dispersión axial ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); $\Delta H_{\text{no ligado}}$, el calor latente de vaporización para el etanol no ligado ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔH_{ligado} , la entalpía de adsorción para el etanol ligado ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$); h_w , el coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared de la columna ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$); r_w , el radio de la columna (m); T_w , la temperatura de la pared de la columna (K); c_p y c_v , las capacidades caloríficas a presión y volumen constante (para gases en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, para líquidos y sólidos en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) para la fase correspondiente (g \diamond gas, s \diamond sólido, l \diamond etanol condensado) y q_i , la concentración de cada tipo de etanol condensado ($\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$).

El coeficiente térmico de dispersión axial (λ) se determinó mediante la correlación propuesta por Wakao N. (Wakao N. et al., 1978), suponiendo que la relación de las conductividades térmicas del sólido y el gas es 10 (Yang R.T., 1997) y, teniendo en cuenta el efecto del movimiento del fluido propuesto por Wakao N. y Funazkri T. (Wakao N. y Funazkri T., 1978):

$$\frac{\lambda}{k_g} = 10 + 0,5 d_p \frac{P}{RT_g} \frac{c_p u}{k_g} \quad (\text{Ec. 4.59})$$

donde k_g es el coeficiente de conductividad térmica del gas, cuyo valor se toma constante en $0,03 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (Lemmon E.W. y Jacobsen R.T., 2004).

En la Tabla 4.40 se resumen los valores de capacidades caloríficas empleados en el modelo.

Tabla 4.40 Valores de capacidades caloríficas empleados en el modelo

Coefficiente	Valor	Referencia
$c_{p,g}$	$29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Lemmon E.W et al., 2000
$c_{v,g}$	$20,7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Lemmon E.W et al., 2000
$c_{p,l}$	$115 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Yang J. y Lee C., 1997
$c_{p,s}$ (SP-207)	$1200 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Domen S.R., 1983
$c_{p,s}$ (Carbón activado BPL)	$1000 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Kikkinides E.S. et al., 1993

La temperatura de la pared de la columna es desconocida, por lo que se consideró constante e igual a la inicial ($T_w = T_0$). Esta suposición validó tras comprobar que la temperatura final del lecho tendía al valor inicial en todos los experimentos.

- Balance de materia y velocidad de transferencia de materia para etanol no ligado ($n_{no\text{ ligado}}$):

Se describe mediante una fuerza impulsora lineal que se basa en la diferencia entre la presión de vapor del etanol en la interfase gas-líquido ($p_s(T_g)$) y la presión parcial de etanol en la masa gaseosa ($P_{y_{etanol}}$) (McCabe W.L. y Smith J.C., 1976):

$$\frac{dq_{no\text{ ligado}}}{dt} = \frac{n_{no\text{ ligado}}}{(1-\varepsilon_L)\rho_p} \quad (\text{Ec. 4.60})$$

$$n_{no\text{ ligado}} = \frac{k_{no\text{ ligado}}}{RT_g} (P_{y_{etanol}} - p_s(T_g)) \quad (\text{Ec. 4.61})$$

donde $k_{no\text{ ligado}}$ es el coeficiente global de transferencia de materia para el etanol no ligado (s^{-1}) y $p_s(T_g)$ es la presión de vapor de etanol en función de la temperatura del gas (Pa).

La dependencia de la presión de vapor con la temperatura se describió con la ecuación de Antoine (ecuación 4.62, Yaws C.L. y Yang H.C., 1989):

$$\log(p_s) = 8,2133 - \frac{1652,05}{231,48 + T - 273} \quad (\text{Ec. 4.62})$$

El calor latente de vaporización para el etanol no ligado ($\Delta H_{no\text{ ligado}}$) se determinó aplicando la Ley de Van't Hoff (ecuación 4.63) a la siguiente ecuación:

$$-\Delta H_{no\text{ ligado}} = -R \frac{d[\ln(p_s)]}{d(1/T)} \quad (\text{Ec. 4.63})$$

Para tiempos largos cuando el etanol no ligado se ha desorbido totalmente, el valor de la presión de saturación a la temperatura T será superior al del término $P_{y_{etanol}}$, haciendo que el

valor de $n_{no\ ligado}$ sea negativo (ecuación 4.61) y, en consecuencia, la derivada de $q_{no\ ligado}$ también sea negativa (ecuación 4.60). Para evitarlo se introdujo la siguiente condición que hacía que los valores de $q_{no\ ligado}$ fueran muy pequeños cuando el etanol no ligado se había desorbido completamente (entre -10^{-3} y $+10^{-4}$ mol·kg⁻¹). Si,

$$q_{no\ ligado} < 10^{-4} \quad y \quad Py_{etanol} < p_s \quad \rightarrow \quad n_{no\ ligado} = 0$$

Conviene destacar que a pesar de la arbitrariedad con la que se han determinado estos valores, estos no influyen en el balance de materia ni de energía ya que son prácticamente nulos comparados con la cantidad de etanol retenida.

- Balance de materia y velocidad de transferencia de materia de etanol ligado (n_{ligado}):

Se considera un modelo de difusión homogénea del sólido para describir la velocidad de transferencia de materia entre el gas y la fase adsorbida del etanol ligado (n_{ligado}). La fuerza impulsora lineal correspondiente, es la diferencia entre la concentración de la fase adsorbida en equilibrio con la presión parcial de etanol en la masa adsorbida ($q^*(Py_{etanol}, T_g)$) y la concentración media en la fase adsorbida en el adsorbente (q_{ligado}):

$$\frac{dq_{ligado}}{dt} = \frac{n_{ligado}}{(1-\varepsilon_L)\rho_P} \quad (\text{Ec. 4.64})$$

$$n_{ligado} = (1-\varepsilon_L)k_s\rho_P \left(q^*(Py_{etanol}, T_g) - q_{ligado} \right) \quad (\text{Ec. 4.65})$$

donde k_s es el coeficiente de transferencia de materia en la fase adsorbida (s⁻¹) y la función $q^*(Py_{etanol}, T_g)$ es la isoterma de adsorción en fase vapor (ecuaciones 4.45 a 4.48).

Las condiciones de contorno para las ecuaciones 4.51, 4.56, 4.57 y 4.58 son las siguientes:

$$\left. \begin{aligned} z = 0 \quad uC - \frac{Q_A}{S_L} \frac{P_{atm}}{RT_{g,A}} &= 0 \\ z = L \quad P - P_{atm} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec. 4.66})$$

$$\left. \begin{aligned} z = 0 \quad -\varepsilon_L D_L C \frac{\partial y_i}{\partial z} + u C y_i - \frac{Q_A}{S_L} \frac{P_{atm}}{RT_{g,A}} y_{i,A} &= 0 \\ z = L \quad \frac{\partial y_i}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec. 4.67})$$

$$\left. \begin{aligned} z = 0 \quad -\lambda \frac{\partial T_g}{\partial z} + u C c_{p,g} T_g - \frac{Q_A}{S_L} \frac{P_{atm}}{R} c_{p,g} &= 0 \\ z = L \quad \frac{\partial T_g}{\partial z} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec. 4.68})$$

donde L es la longitud del lecho (m); Q_F , el caudal volumétrico de gas inerte en la entrada del lecho ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$); $T_{g,A}$, la temperatura de alimento del gas (medidas ambas en condiciones ambiente, $P_{atm} = 94000 \text{ Pa}$ y $T_{g,A} = 298 \text{ K}$); S_L , la sección de la columna (m^2) e $y_{i,A}$, las fracciones molares de etanol o de gas inerte en el gas alimento ($y_{etanol,A} = 0$, $y_{gas \text{ inerte},A} = 1$).

Las condiciones iniciales para las variables dependientes (P , y_i , T_g , $q_{no \text{ ligado}}$, q_{ligado}) son las siguientes:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad \forall z \quad & P = P_{atm} \\ & y_i = y_{i,A} \\ & T_g = T_0 \\ & \left. \begin{aligned} q_{ligado} &= q_{\max}(T_0) \\ q_{no \text{ ligado}} &= \frac{m_0}{M_w W_{ADS}} - q_{\max}(T_0) \end{aligned} \right\} \text{Carbón activado BPL} \\ & \left. \begin{aligned} q_{ligado} &= q^*(p_s(T_0), T_0) \\ q_{no \text{ ligado}} &= \frac{m_0}{M_w W_{ADS}} - q^*(p_s(T_0), T_0) \end{aligned} \right\} \text{Resina SP-207} \end{aligned}$$

donde T_0 es la temperatura inicial del lecho (K), W_{ADS} es la masa de adsorbente (kg), M_w es la masa molecular del etanol ($46,068 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y m_0 es la masa inicial de etanol retenido en el lecho (no ligado y ligado). La masa de etanol retenida en la columna a cualquier tiempo se estima con la siguiente ecuación:

$$m = S_L (1 - \varepsilon_L) \rho_p M_w \int_0^L (q_{no \text{ ligado}} + q_{ligado}) dz \quad (\text{Ec. 4.69})$$

La capacidad inicial de etanol ligado en el lecho corresponde a la capacidad máxima de adsorción en fase vapor medida a la temperatura de la columna (q_{\max}). El criterio para la estimación de este parámetro fue aproximado, ya que se define como la capacidad de adsorción correspondiente al final de la multicapa de adsorción cuando la matriz sólida está saturada y los meso y macroporos empiezan a llenarse (Silva M.A. et al., 2000). No se puede asegurar que la medida de la isoterma de adsorción alcance el final de la multicapa, sobre todo a altas temperaturas. Para la resina la capacidad máxima corresponde a la cantidad adsorbida cuando la presión de vapor de etanol es la de saturación a la temperatura del sistema.

4.6.2. Determinación de los parámetros del modelo

Los parámetros propios del modelo (h_w , $k_{no\ ligado}$ y k_s) se obtuvieron del ajuste de los datos de masa y temperatura calculados con el modelo a los experimentales. El criterio de ajuste fue la minimización del error relativo en la estimación del tiempo de regeneración (definido como el tiempo en que $m = 0,01 \cdot m_0$) y de la máxima variación de la temperatura ($T_0 - T_{min}$, siendo T_{min} el mínimo valor de temperatura registrado). En otros estudios (Giraudet S. et al., 2009; Delgado J.A. et al., 2012) se utilizaron parámetros similares (tiempo de rotura y máximo incremento de temperatura) para evaluar el error entre las simulaciones y los datos experimentales. La determinación de la masa inicial (m_0) no fue precisa, ya que la pendiente de la curva entre la etapa de drenaje y de desorción presentaba una disminución gradual. El coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared se estimó mediante el ajuste a los datos experimentales de la misma forma que se ha realizado en otros estudios (Da Silva F.A. y Rodrigues A.E., 2001; Gales L. et al., 2003).

Respecto a la influencia que las variables estudiadas (caudal de aire y temperatura de regeneración) puedan tener sobre los parámetros del modelo, se puede afirmar que un aumento del caudal de aire (Q) favorecerá la transferencia de materia (aumento de $k_{no\ ligado}$ y k_s) y la transmisión de calor (aumento de h_w). En cuanto a la temperatura de regeneración, ésta tendrá una influencia positiva sobre los procesos de evaporación de etanol no ligado y de desorción de etanol ligado, proporcionando más energía a estos procesos endotérmicos. Un mayor aporte de energía permite evaporar/desorber más cantidad de masa, lo que implica mayores coeficientes de transferencia de materia ($k_{no\ ligado}$ y k_s). El decremento de temperatura en el lecho durante la regeneración ($|T_0 - T_{min}|$) es proporcional a la masa evaporada/desorbida, por tanto, una mayor cantidad de masa evaporada/desorbida implica mayores decrementos de temperatura.

Carbón activado BPL

Para el carbón activado BPL la resistencia a la transferencia de materia para el etanol no ligado se consideró despreciable ($k_{no\ ligado} \rightarrow \infty$); no así para el etanol ligado ($k_s \neq \infty$). La dependencia del coeficiente de transferencia de materia del etanol ligado con la temperatura se describió mediante la ecuación 4.70, propuesta por Delage F. (Delage F. et al., 2000) para la difusión de COVs en carbón activado:

$$k_s = k_{s0} \exp\left(\frac{0,45 \overline{\Delta H}_{ligado}}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 4.70})$$

donde k_{s0} es el factor pre-exponencial y $\overline{\Delta H}_{\text{ligado}}$ es la entalpía de adsorción para el etanol ligado ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Los parámetros del ajuste fueron, por tanto, el factor pre-exponencial del coeficiente de transferencia de materia (k_{s0}), el coeficiente de transferencia de calor entre la pared y el gas (h_w) y la masa inicial de etanol ligado y no ligado (m_0).

La influencia del factor pre-exponencial del coeficiente de transferencia de materia (k_{s0}) sobre la masa y temperatura determinadas a partir del modelo propuesto se presenta en la Figura 4.52. Valores pequeños de k_{s0} ($k_{s0} \sim 0,7$) no proporcionan buenos ajustes, ya que el cambio entre el periodo 2 (evaporación de etanol no ligado) y el periodo 3 (desorción etanol ligado) es muy brusco y no representa el cambio experimental que se produce, que en el caso del carbón activado BPL está muy marcado (Figuras 4.47 y 4.48). A medida que se aumenta el valor del factor ($k_{s0} > 7$) el cambio es más suave, ajustándose mejor a la curvatura experimental. Diferencias en dos órdenes de magnitud del factor ($k_{s0} \in [7, 500]$) no son importantes para la curvatura.

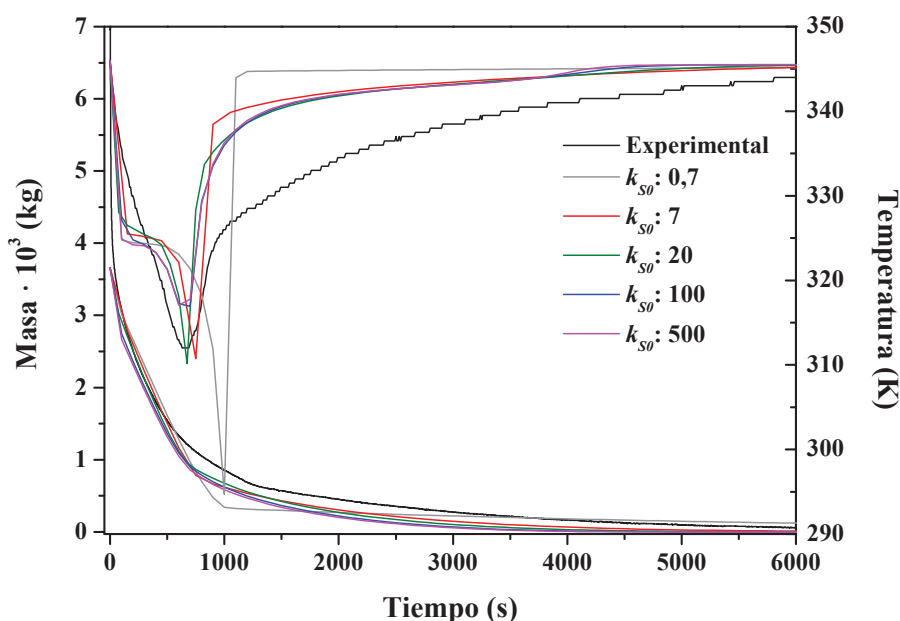


Figura 4.52. Influencia del factor pre-exponencial sobre la masa y temperatura determinadas con el modelo de regeneración propuesto. T_0 : 345 K, Q_{AIRE} : $3,8\cdot 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$

De la misma forma que para la evolución de la masa, valores pequeños del factor pre-exponencial ($k_{s0} \sim 0,7$) no reproducen correctamente la evolución de la temperatura en el lecho, ya que la temperatura mínima es aproximadamente 15°C inferior a la experimental. Valores elevados del factor ($k_{s0} > 100$), en cambio, proporcionan un mínimo hasta 5°C superior al experimental. Por tanto, aunque en todos los casos la temperatura final del lecho

tiende al valor experimental, el valor mínimo de la temperatura se ve influenciado por el factor pre-exponencial.

En la Figura 4.53 se presenta la influencia del coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared (h_w) sobre la masa y temperatura de regeneración determinadas a partir del modelo propuesto. La variación del coeficiente no afecta significativamente a la evolución de la masa. En los tres casos, el codo presenta la misma forma y la temperatura final del lecho alcanza el valor inicial en los mismos tiempos. El coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared presenta influencia en el valor mínimo de temperatura alcanzado en el lecho, proporcionando un decremento menor a mayores coeficientes de transmisión de calor.

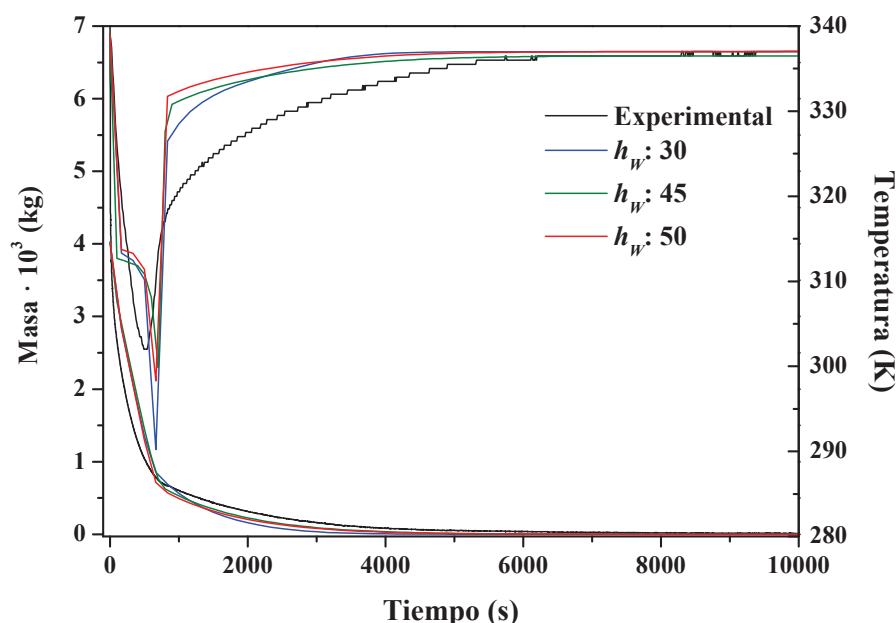


Figura 4.53. Influencia del factor pre-exponencial sobre la masa y temperatura determinadas con el modelo de regeneración propuesto. T_0 : 338 K, Q_{AIRE} : $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Los valores de los parámetros del modelo determinados para el carbón activado BPL se presentan en la Tabla 4.41:

Tabla 4.41 Parámetros del modelo en fase vapor para carbón activado BPL

Experimento	$Q \cdot 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$m_0 \cdot 10^3$ (kg)	$k_{no \text{ ligado}}$ (s^{-1})	k_{S0} (s^{-1})	T_0 (K)	T_E (K)	h_w ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
1	6,2	3,90	∞	7	315	314	30
2	6,1	3,90	∞	7	338	338	60

El factor pre-exponencial del coeficiente de transferencia de materia para el etanol ligado para ambos experimentos se fijó en 7 s^{-1} . No se observó influencia del caudal de aire ni de la temperatura y proporciona un buen ajuste. En la Figura 4.54 se puede comprobar que el modelo es capaz de predecir satisfactoriamente los datos de masa y temperatura experimentales.

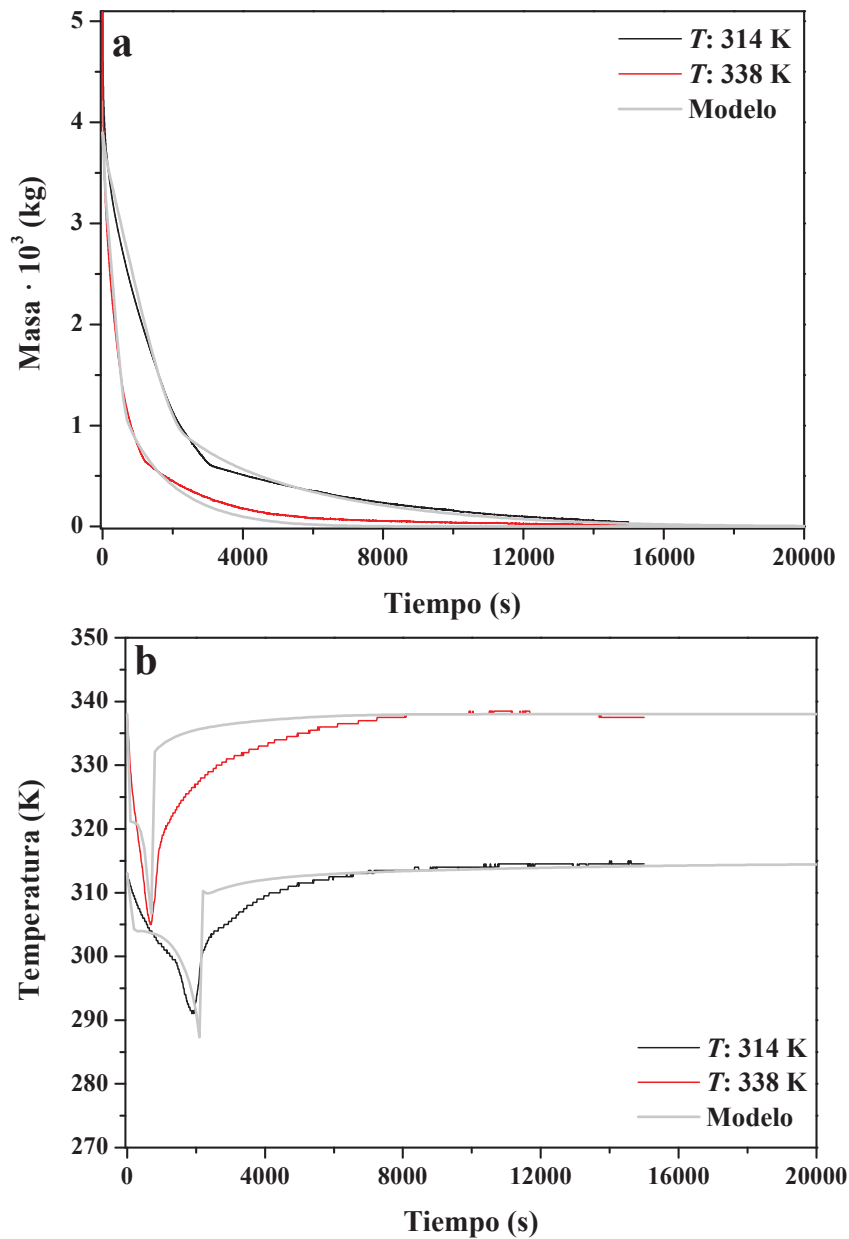


Figura 4.54 Datos experimentales y modelo (líneas grises) para la variación de masa y temperatura para carbón activado BPL. Q_{AIRE} : $6,2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Resina SP-207

En los experimentos sobre resina SP-207 se observa (Figuras 4.55 y 4.56) que los resultados se reproducen adecuadamente suponiendo que los valores de los coeficientes de transferencia de materia (ecuaciones 4.61 y 4.65) son infinitos, lo que indica que las resistencias a la transferencia de materia para el etanol ligado y no ligado son despreciables ($k_{no \text{ ligado}}$ y $k_S \rightarrow \infty$). Por ello, los parámetros del ajuste determinados fueron el coeficiente de transferencia de calor entre el gas y la pared de la columna (h_W) y la masa inicial de etanol ligado y no ligado (m_0). Las curvas experimentales se han reproducido con los valores de los parámetros recogidos en la Tabla 4.42:

Tabla 4.42 Parámetros del modelo en fase vapor para la resina SP-207

Experimento	$Q \cdot 10^6$ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	$m_0 \cdot 10^3$ (kg)	T_0 (K)	$k_{\text{no ligado}}$ (s^{-1})	k_S (s^{-1})	h_W ($\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$)
1	4,1	3,7	299	∞	∞	15
2	6,3	3,7	300	∞	∞	15
3	10,5	3,7	300	∞	∞	15
4	2,0	3,7	319	∞	∞	15
5	3,3	3,7	317	∞	∞	15
6	11,2	3,7	309	∞	∞	15

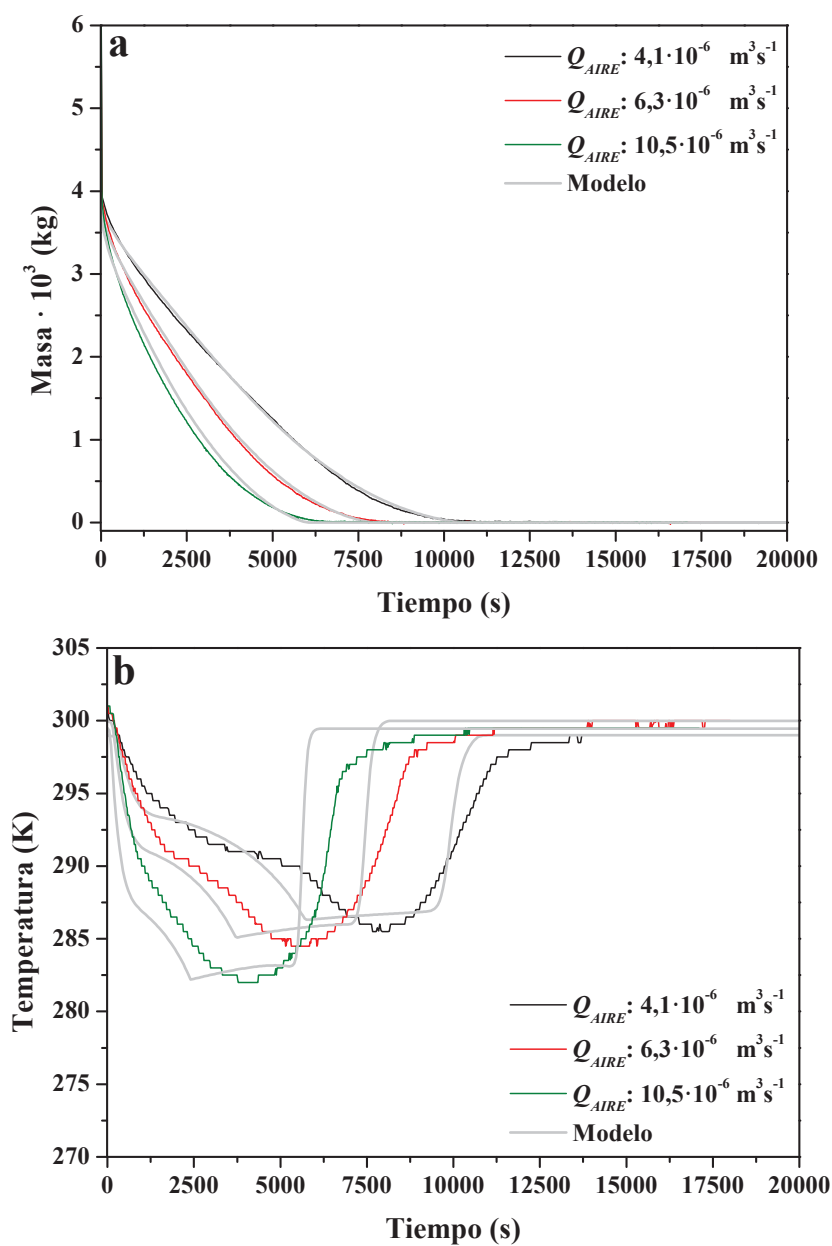


Figura 4.55 Datos experimentales y modelo (líneas grises) para la variación de masa (a) y temperatura (b) para la resina SP-207. Experimentos 1 a 3 (T : 300 K)

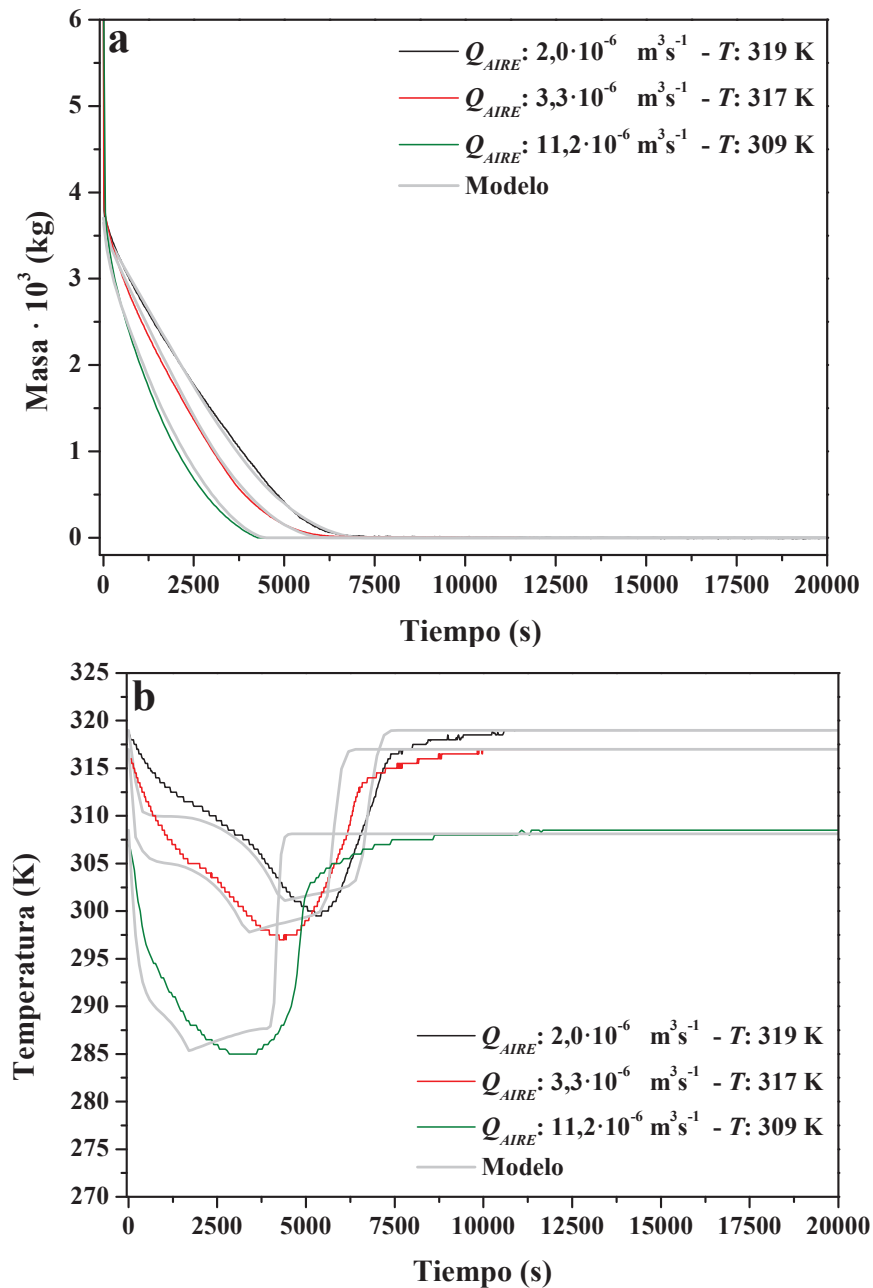


Figura 4.56 Datos experimentales y modelo (líneas grises) para la variación de masa (a) y temperatura (b) para la resina SP-207. Experimentos 4 a 6

El modelo reproduce la evolución de la masa en los experimentos de forma más precisa que el perfil de temperatura, probablemente debido al uso de una expresión muy simple para describir la transmisión de calor entre el lecho y el entorno (Delage F. et al., 2000). El modelo reproduce el efecto de las variables de operación en la variación máxima de la temperatura del lecho y la forma del perfil de temperatura.

4.7. SIMULACIÓN DEL PROCESO 'CTSA MEJORADO'

En este trabajo se simuló la separación de una mezcla etanol-agua al 10% w/w en etanol (valor típico de los caldos de fermentación de los que se obtiene). Se supuso que el resto de componentes del caldo de fermentación no están presentes, lo cual se puede conseguir en un proceso real mediante una primera etapa de destilación sin enriquecimiento en etanol (destilado con 10% w/w etanol) con un muy bajo consumo energético (Sircar S., 1991).

Se planteó el diseño y simulación de un proceso para la producción de etanol (99,5% w/w) a partir de mezclas etanol-agua (~10% w/w etanol), a partir de los parámetros de ajuste obtenidos para cada una de las etapas estudiadas anteriormente. El proceso se denominó 'CTSA Mejorado' y consta de las siguientes etapas:

1. Alimentación (ALIM)
2. Recuperación de alimentación (R. ALIM)
3. Lavado (LAV)
4. Recuperación de lavado (R. LAV)
5. Regeneración inicial (REG. INI)
6. Regeneración final (REG. FIN)

En la Figura 4.57 se presenta un esquema de las distintas etapas que integran el proceso. Para llevarlo a cabo se necesitan seis columnas conectadas mediante válvulas, de forma que el producto de una sea el alimento de otra y las etapas tengan lugar de forma simultánea. En una primera columna tiene lugar la etapa de alimentación (ALIM) de una mezcla de etanol-agua hasta saturación. Una vez se ha saturado esa columna, el alimento pasa a una segunda columna, que anteriormente estaba en la etapa de regeneración final (REG. FIN) y así, el alimento recorre las seis columnas. En la primera columna, tras la etapa de alimentación tiene lugar la etapa de recuperación de alimento (R. ALIM), posteriormente, la etapa de lavado alimentando etanol puro (LAV), seguida de la recuperación de lavado (R. LAV) y, finalmente, la regeneración (REG. INI + REG. FIN).

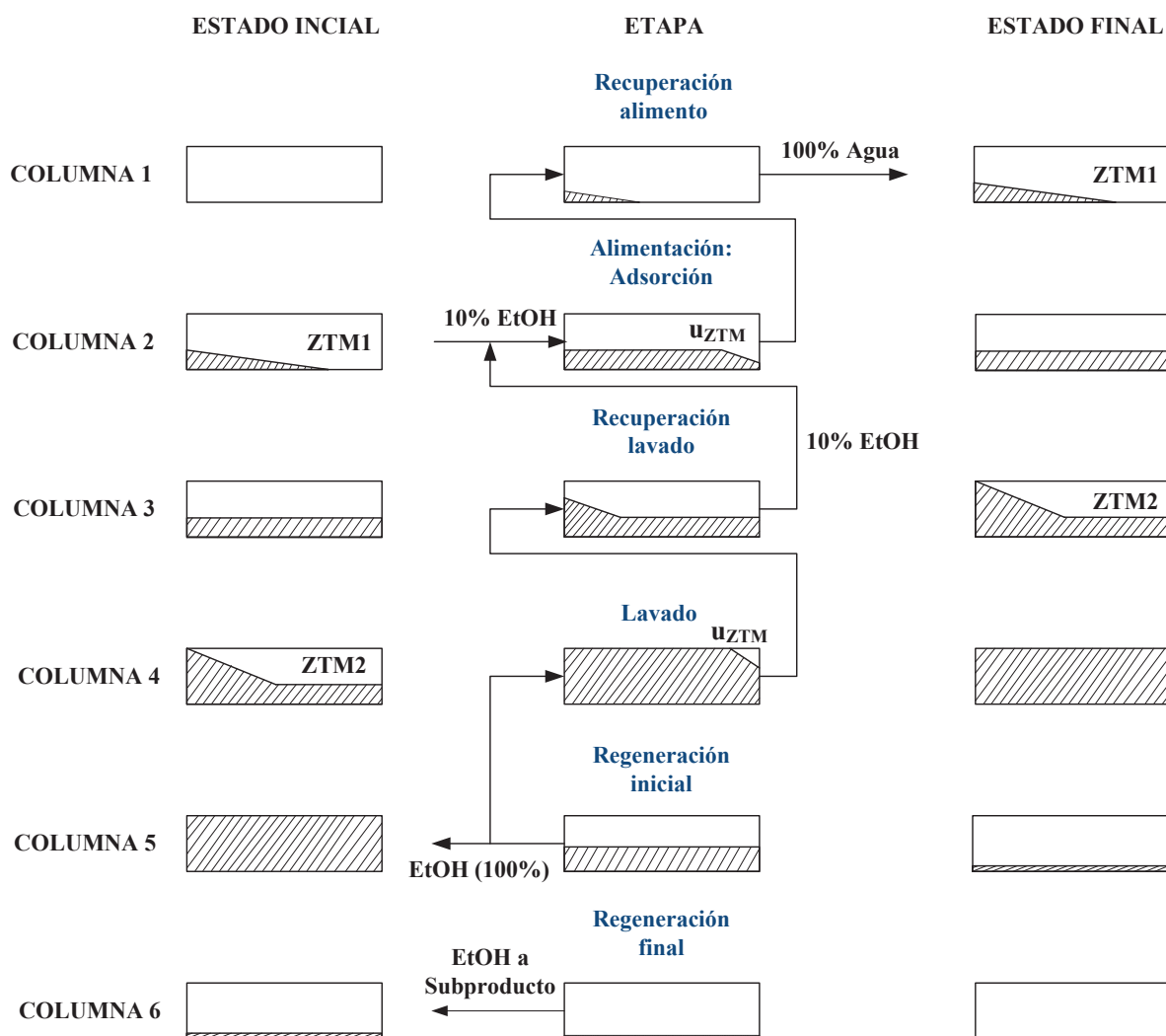


Figura 4.57 Esquema de las etapas que integran el proceso 'CTSA Mejorado'

4.7.1. Cálculo de la longitud de la zona de transferencia de materia.

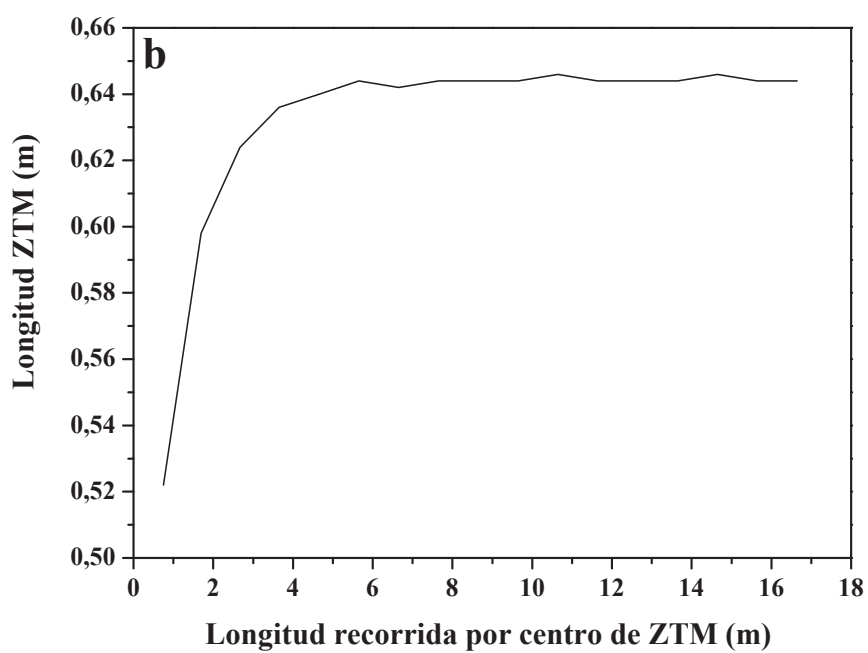
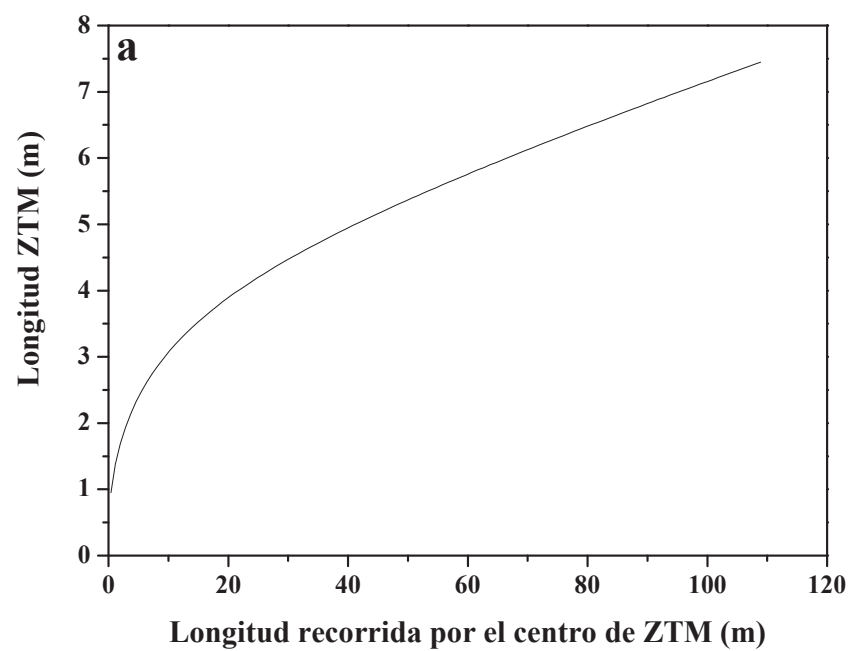
Selección de los adsorbentes

Se obtuvieron los parámetros necesarios para plantear un modelo con el que simular el proceso cíclico de adsorción-desorción de mezclas etanol-agua para cada uno de los adsorbentes estudiados. El diseño de las columnas de adsorción-desorción implica calcular la longitud de la zona de transferencia de materia (ZTM) de las etapas de adsorción y lavado, ya que la longitud de las columnas debe ser superior a la longitud de la ZTM para que no se pierda etanol en el proceso. Debido a que la isoterma de adsorción de etanol en los adsorbentes estudiados es favorable se alcanzará la condición de patrón constante, de forma que la longitud de la ZTM y velocidad de avance de ésta, a través de la columna, sean constantes e independientes de la longitud de la columna (Capítulo II. Apartado 2.4.5). Se

simuló el proceso para una columna de longitud infinita y, una vez alcanzada la condición de patrón constante, se determina la longitud de la ZTM, siendo ésta la mínima que debe tener el adsorbedor.

Se realizaron simulaciones para determinar la longitud de la ZTM en la etapa de lavado. La etapa de lavado tiene lugar tras la etapa de recuperación de alimento. Al final de esa etapa la columna está saturada con una disolución de etanol de concentración igual a la alimentada (en este caso 10% w/w en etanol). Tras el lavado la columna se encuentra saturada de etanol absoluto (100% w/w). El caudal utilizado para la simulación de la etapa de lavado fue el empleado en las condiciones experimentales, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. La longitud de la zona de transferencia de materia se calculó como la distancia entre los puntos de fracción másica de etanol de 0,105 y 0,995.

En la Figura 4.58 se presentan los perfiles de la evolución de la longitud de la ZTM para cada uno de los adsorbentes. Las longitudes de la ZTM para la resina SP-207 y el carbón activado BPL (Figura 4.58b y d), alcanzaron la condición de patrón constante, tomando valores de 0,64 y 3,10 m, respectivamente; en cambio, para la resina SP-70 y la zeolita beta no se alcanzó la condición de patrón constante (dentro de unos valores de longitud admisibles para columnas de adsorción). Según el perfil de la longitud de la ZTM para la resina SP-70 y la zeolita beta (Figura 4.58a y c), se concluye que no son aptas para su uso como adsorbentes en la separación de mezclas etanol-agua mediante el proceso propuesto. El motivo por el que no se alcanza fácilmente la condición de patrón constante para la resina SP-70 y la zeolita beta es la baja curvatura de las isothermas de etanol en fase líquida (apartado 4.1).



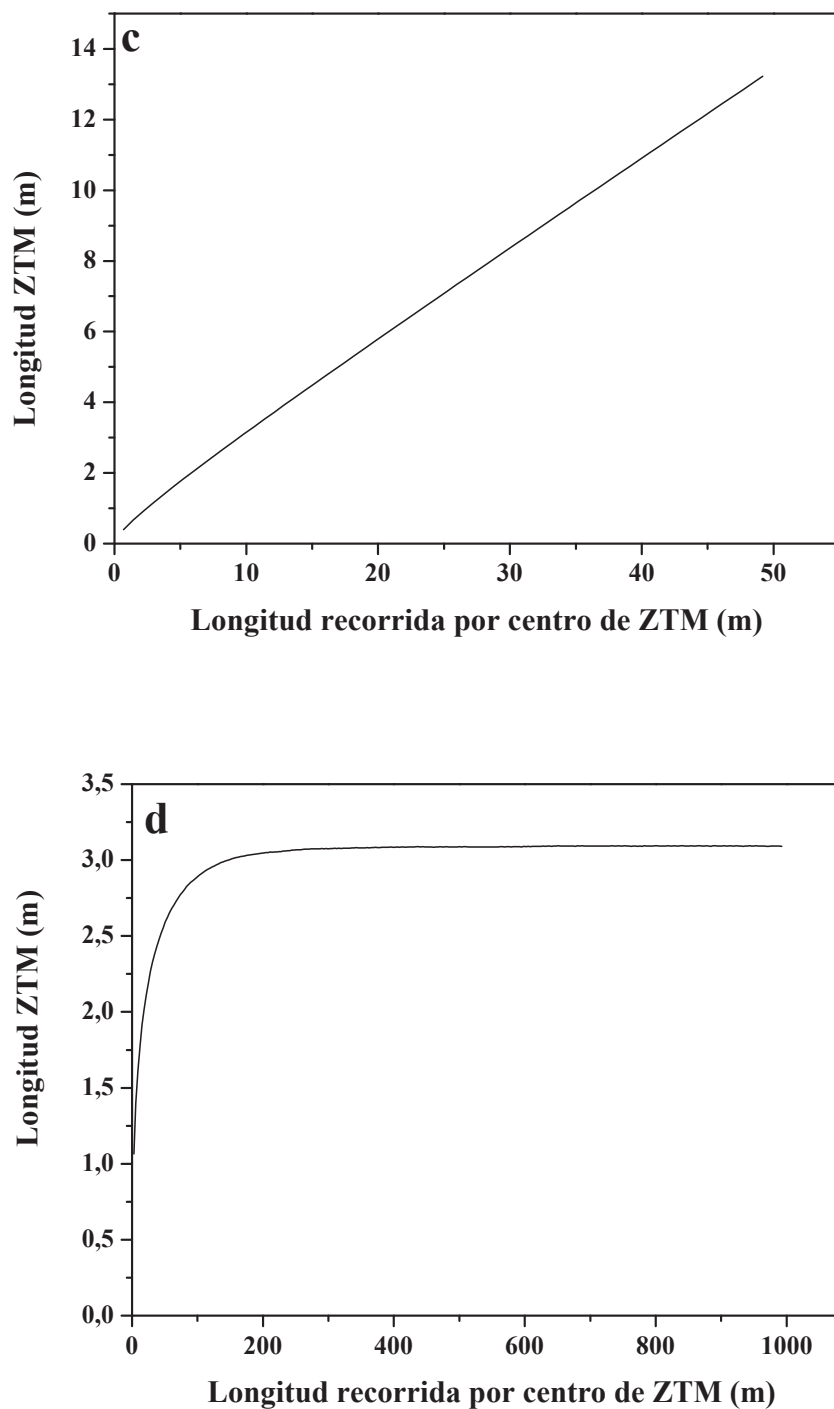


Figura 4.58 Evolución de la longitud de ZTM en la etapa de lavado. a) resina SP-70, b) resina SP-207, c) zeolita beta y d) carbón activado BPL

Como ha quedado de manifiesto, se tuvieron solamente en cuenta como adsorbentes para el diseño del proceso la resina SP-207 y el carbón activado BPL.

4.7.2. Diseño de las etapas de alimentación y lavado

Determinada la longitud mínima del lecho de adsorción (0,64 m para la resina SP-207 y 3,10 m para el carbón activado BPL), el siguiente paso en el diseño fue determinar la duración de las etapas de alimentación y lavado para conseguir un aprovechamiento máximo de la longitud de la columna. El procedimiento fue similar al seguido en investigaciones anteriores (Delgado J.A. et al., 2012b).

Se comenzó diseñando la etapa de lavado y de recuperación de lavado. Se simularon dos columnas de longitud ligeramente superior a la longitud de la ZTM. En la primera columna (de 0 a L) se simuló la etapa que tiene lugar (etapa n) y en la segunda columna (de L a 2L) se simuló la etapa en la que se encuentra la columna antes de que tenga lugar la etapa n (etapa n-1).

Se consideraron dos estados: a) ‘inicio etapas’, que corresponde al perfil de la columna tras la primera etapa (lavado); b) ‘fin etapas’, que corresponde al perfil de la columna tras la última etapa (recuperación de lavado). Para el estado ‘inicio etapas’ el perfil de la primera columna corresponde a la etapa de lavado (etapa n) y el perfil de la segunda, corresponde a la etapa de adsorción (etapa n-1). En el estado ‘fin etapas’, el perfil de la primera columna corresponde a la etapa de recuperación de lavado (etapa n) y el perfil de la segunda, a la etapa de lavado (etapa n-1).

Se determinó el tiempo que deben durar las etapas de lavado y de recuperación de lavado para conseguir que, tras éstas (estado ‘fin etapas’), el perfil de la ZTM para la etapa de lavado (comprendido entre las fracciones de etanol de 0,105 y 0,995) quede en la segunda columna (etapa n-1).

Los perfiles de composición del etanol en la columna al inicio de las etapas (estado ‘inicio etapas’) para el carbón activado BPL se presentan en la Figura 4.59 (línea azul clara). En ese estado, la primera columna (0 a L) representa el perfil en la columna para la etapa de lavado (x_{EtOH} : 0,105-0,995) y la segunda columna (L a 2L), el perfil para la etapa de adsorción (x_{EtOH} : 0,10). Se seleccionó un tiempo de etapa para comenzar a simular el proceso (t : 3000 s), cuya elección se basa en los tiempos de etapa obtenidos en estudios similares (Delgado J.A. et al., 2012b). Los perfiles de composición en las columnas tras el tiempo de etapa (estado ‘fin etapas’) se presentan en la Figura 4.59 (línea azul oscura). Se aprecia como el perfil de la ZTM (x_{EtOH} : 0,105-0,995) tras el tiempo de etapa queda dentro de la primera columna (0 a L), lo que indica que no es suficiente para que tenga lugar la recuperación del lavado, ya que el

perfil de la etapa de lavado en el estado ‘fin etapas’ debe quedar dentro de la segunda columna (L a $2L$). Se realizaron sucesivas simulaciones aumentando proporcionalmente el tiempo hasta que la ZTM quedó dentro de la segunda columna.

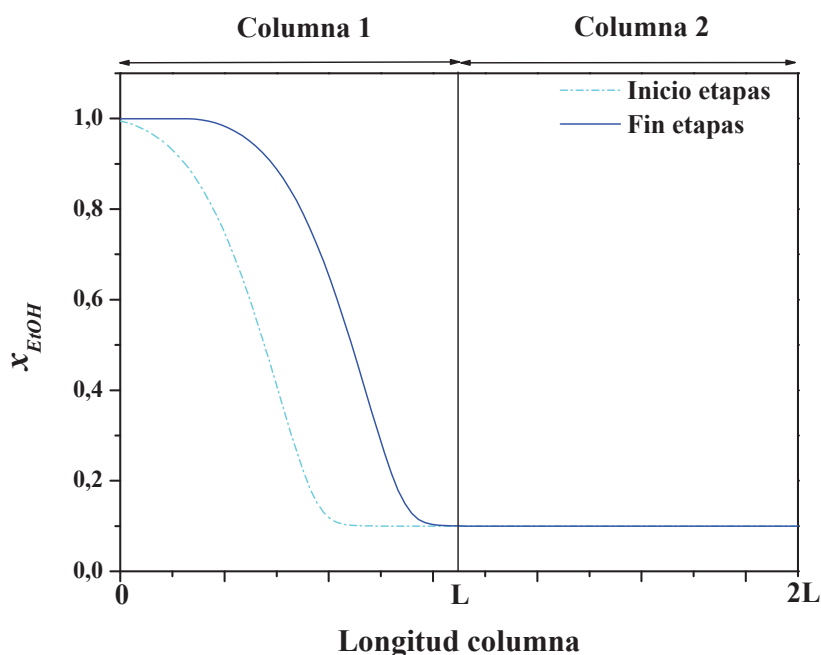


Figura 4.59 Perfil de la composición de etanol en la columna para el inicio y fin de las etapas de lavado y recuperación de lavado para carbón activado BPL (t : 3000s). Caudal alimento: $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

Los siguientes perfiles de composición de etanol en la columna (Figura 4.60) se obtuvieron simulando el proceso con un tiempo de etapa de 11600 s.

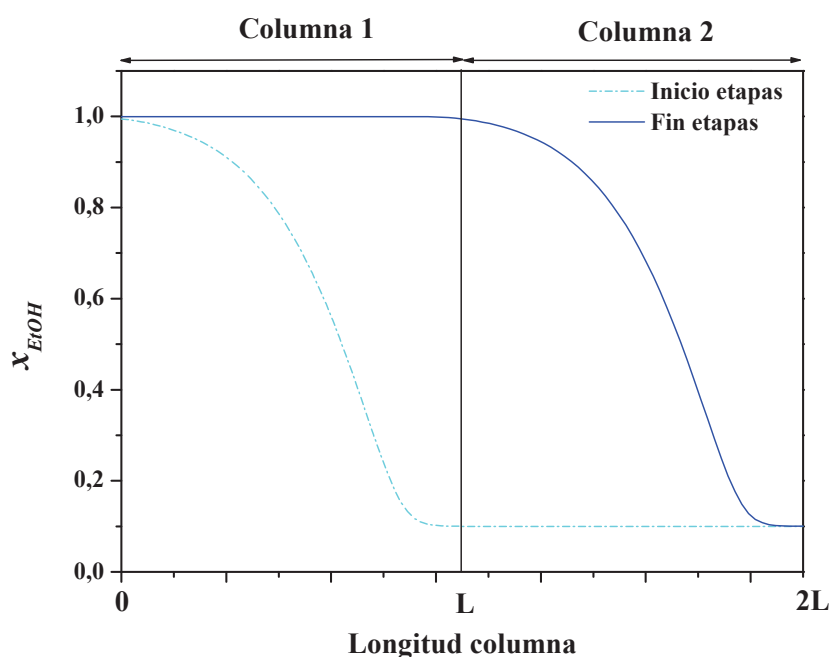


Figura 4.60 Perfil de la composición de etanol en la columna para el inicio y fin de las etapas de lavado y recuperación de lavado para carbón activado BPL (t : 11600 s). Caudal alimento: $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

En este caso la ZTM (fracciones de etanol entre 0,105 y 0,995) tras el tiempo de etapa (estado ‘fin etapas’) quedó dentro de la segunda columna, por lo que se consideró 11600 s como el tiempo óptimo de etapa.

Una vez determinado el tiempo óptimo de la etapa de lavado, se diseñaron las etapas de alimentación y de recuperación de la alimentación. La duración de estas etapas ha de ser la misma, 11600 s, y se debe mantener la misma velocidad de la ZTM para que el proceso funcione correctamente. Fijadas el resto de variables, el caudal de alimento es la única que se podía modificar para conseguir el objetivo propuesto. En un primer momento se mantuvo el caudal experimental ($1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$).

En las etapas de alimentación y recuperación de alimentación, la ZTM es aquella comprendida entre las fracciones de etanol de 0,005 y 0,0995. Por ello, el caudal de alimento óptimo sería aquel con el que se lograra, una vez finalizadas las etapas (estado ‘fin etapas’), que la ZTM quedara dentro de la segunda columna (L a 2L).

En la condición simulada (Figura 4.61) se observa que la ZTM al final de la etapa de recuperación de alimentación (estado ‘fin etapas’) queda dentro de la primera columna (x_{EtOH} : 0,005 – 0,0995). Por tanto, el caudal usado, $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, era inferior al requerido para que se aproveche totalmente el lecho.

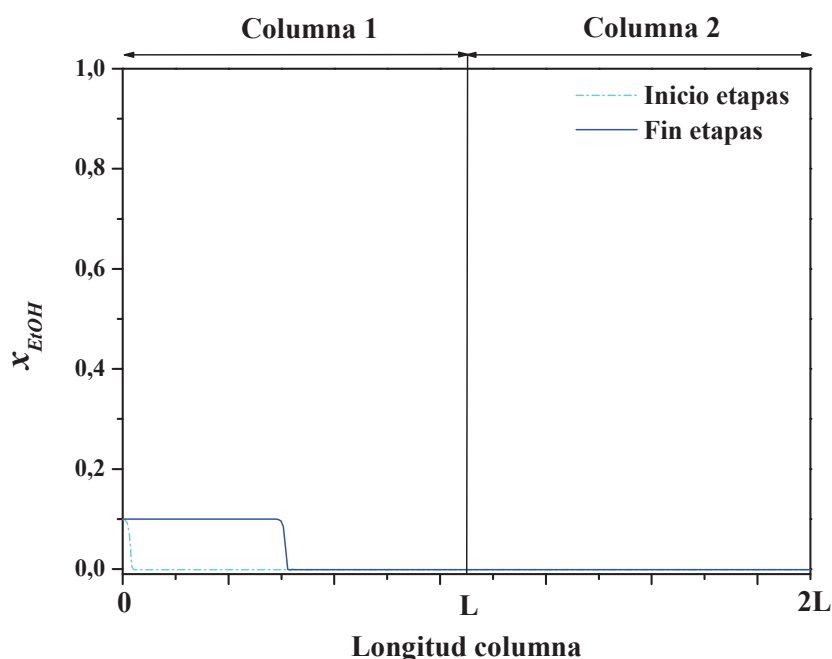


Figura 4.61 Perfil de la composición de etanol para el inicio y fin de las etapas de alimentación y recuperación de alimentación para carbón activado BPL (t : 11600 s). Caudal alimento: $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

La velocidad de la ZTM era $1,27 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, ligeramente inferior al valor que se obtuvo en las etapas anteriores, $2,81 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Se aumentó el caudal de forma proporcional a la velocidad deseada, de forma que el caudal alimento se fijó en $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

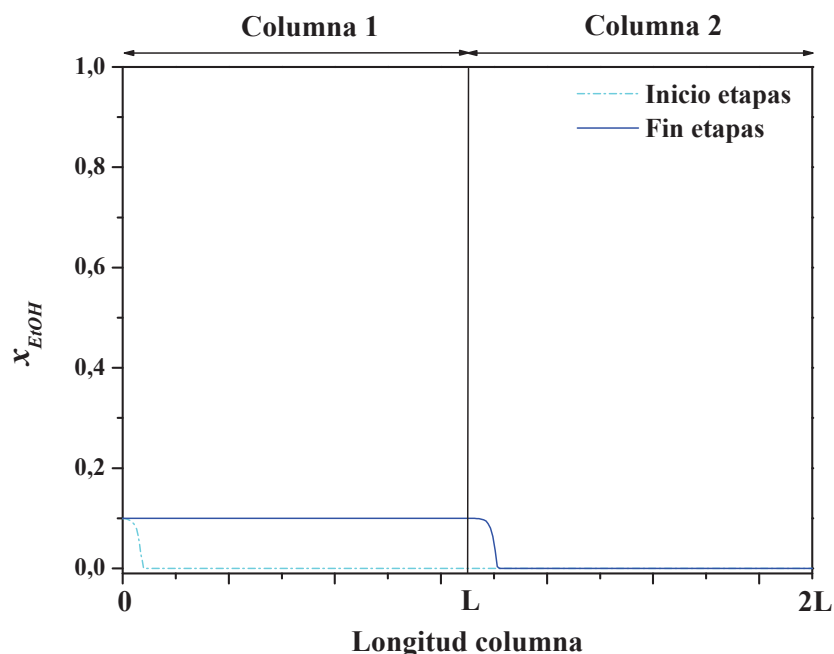


Figura 4.62 Perfil de la composición de etanol para el inicio y fin de las etapas de alimentación y recuperación de alimentación para carbón activado BPL (t : 11600 s). Caudal alimento $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$

El aumento del caudal hasta $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ hizo que la ZTM (x_{EtOH} : 0,005 - 0,0995) quedara dentro de la segunda columna en su totalidad (Figura 4.62). La longitud de la ZTM para estas etapas fue 0,184 m. Cabe destacar que la longitud de la ZTM para las etapas de alimentación y recuperación de alimentación fue significativamente menor a la obtenida para las etapas de lavado y recuperación de lavado (3,10 m) por tanto, queda justificado que se diseñara el proceso en base a las etapas de lavado y recuperación de lavado.

De este modo, las etapas de alimentación y recuperación de alimentación y las de lavado y de recuperación de lavado quedaron diseñadas. A modo resumen, se presentan en la Tabla 4.43 los resultados obtenidos para el diseño del proceso para los adsorbentes seleccionados.

En el caso del carbón activado BPL la longitud de ZTM en la etapa de alimentación fue mucho menor que la de la etapa de lavado. El cambio de curvatura de la isoterma de adsorción de etanol sobre carbón activado BPL entre las fracciones másicas de etanol de 0 y 0,1 es mayor que entre 0,1 y 1 (Figura 4.13), lo que hace que el frente de adsorción se comprima más en el primer tramo, de ahí la menor longitud de la ZTM para la etapa de alimentación. Para la resina SP-207 los valores de las longitudes de la ZTM para la alimentación y lavado no presentaron diferencias tan significativas.

Tabla 4.43 Valores de los parámetros de diseño de las etapas de alimentación y lavado

Etapa / Parámetro \ Adsorbente	Resina SP-207	Carbón activado BPL
Alimentación	L_{ZTM}	0,97 m
	V_{ZTM}	$3,35 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
	Caudal	$1,43 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Lavado	L_{ZTM}	0,64 m
	V_{ZTM}	$3,35 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
	Caudal	$1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$
Tiempo etapa (t)	2980 s	11600 s
Longitud de columna (L)	1 m	3,25 m
Radio de columna	1 cm	1 cm

4.7.3. Diseño de las etapas de regeneración inicial y final

Una vez concluida la etapa de lavado el lecho se encuentra lleno de etanol (100%) y comienza la etapa de regeneración. La regeneración se lleva a cabo mediante una corriente de aire a una temperatura y caudal determinados previamente gracias a los experimentos de desorción. Al inicio de la etapa de regeneración la columna está llena de etanol líquido a la temperatura del proceso (35,5 °C). La regeneración consta de dos etapas:

1. Regeneración inicial (Figura 4.63): El objetivo de esta etapa es desorber el etanol retenido en la columna (adsorbido y no adsorbido). La especificación final de esta etapa es que la columna se regenere en un 99,5%. Para ello, se alimenta al proceso una corriente de aire limpio que se comprime en un compresor (K-100) para vencer la pérdida de presión a través de la columna. Se calienta en un cambiador de calor (E-100) hasta la temperatura del proceso (varía según el adsorbente). Una vez acondicionada (presión y temperatura) la corriente de aire, se alimenta a la columna (T-100) donde tiene lugar la desorción del etanol retenido. La corriente de aire y etanol que sale de la columna se enfría en un cambiador de calor (E-101) hasta la temperatura (varía según el adsorbente) de trabajo del condensador posterior (V-100). Del condensador se obtienen dos corrientes, una líquida formada por el etanol desorbido, y otra gaseosa formada por aire en equilibrio con el

etanol que queda en la columna (T-100). Esta última corriente se recircula al proceso, pero antes de mezclarlo con el aire limpio alimentado se adecua su temperatura en un cambiador de calor (E-102).

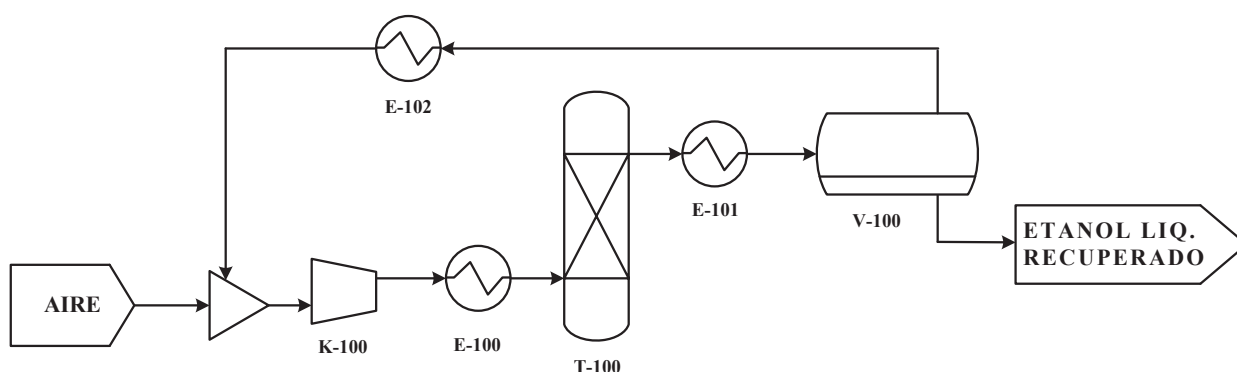


Figura 4.63 Diagrama de flujo para la etapa de regeneración inicial

2. Regeneración final (Figura 4.64): El objetivo de esta etapa es la eliminación del etanol que ha quedado adsorbido en la columna en equilibrio con la corriente de aire recirculado en la etapa anterior. La especificación final es que la cantidad de etanol retenido en la columna sea inferior al 1% de la cantidad de etanol total que había al inicio de esta etapa. En esta etapa se alimenta a la columna (T-100) aire limpio en las mismas condiciones que las de la etapa anterior. Al final de esta segunda etapa el lecho está limpio de etanol y puede utilizarse en un nuevo ciclo de adsorción-desorción, de forma que no se pierde etanol a la salida de lecho en las etapas de regeneración.

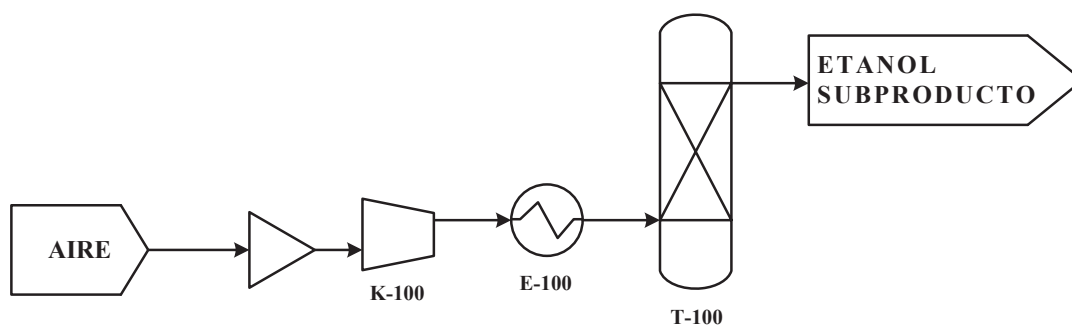


Figura 4.64 Diagrama de flujo para la etapa de regeneración final

Carbón activado BPL

La duración de cada etapa de regeneración (inicial y final) debe ser la misma que las de las etapas anteriores (alimentación, recuperación de alimentación, lavado y recuperación de lavado) para realizar el proceso de forma continua con varios lechos operando simultáneamente. La distribución de los tiempos de etapas propuesta para que el proceso trabaje de forma continua se presenta en la Tabla 4.44:

Tabla 4.44 Diagrama de las etapas para seis columnas durante un ciclo para carbón activado BPL

Columna	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5	Etapas 6
1	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV
2	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV
3	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM
4	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM
5	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN
6	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI
Tiempo	11600 s	11600 s	11600 s	11600 s	11600 s	11600 s

En este caso, debido a que la regeneración se lleva a cabo a elevada temperatura, hay que tener en cuenta el tiempo que tarda en enfriarse la columna tras la regeneración para alcanzar las condiciones de operación de la siguiente etapa (alimentación). Se supuso que la duración de esta etapa de enfriamiento es despreciable frente a la duración total del ciclo.

En la Figura 4.65 se presenta el diagrama simplificado del proceso de regeneración con los aportes y extracciones de energía que se producen. La temperatura de trabajo del condensador V-100, donde se recupera el etanol contenido en la corriente de aire, fue 0°C.

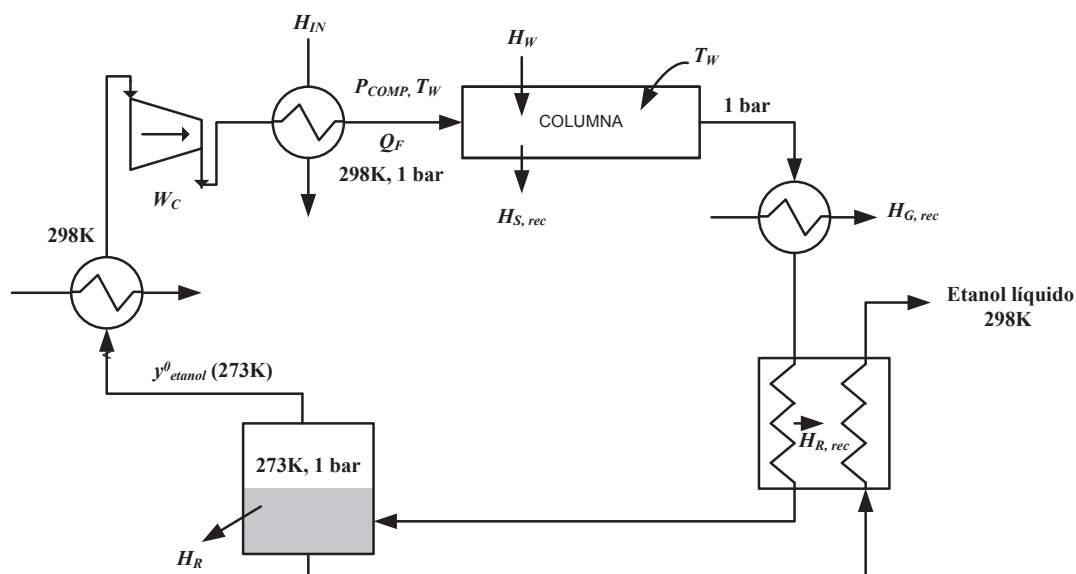


Figura 4.65 Diagrama de proceso para la recuperación del etanol adsorbido para carbón activado BPL

El estado de referencia para el cálculo del consumo energético es: para el etanol, fase líquida a 0°C; y para el aire y el adsorbente, estado estándar a 1 bar y 0°C. La columna, llena de etanol líquido a 35,5°C (tras el drenaje inicial del líquido contenido en los huecos), se calienta a través de la pared (H_w , en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$) hasta la temperatura de desorción (T_w , en K). El consumo energético por kilogramo de etanol evaporado para calentar la pared de la columna (H_w) hasta la temperatura de trabajo se calculó con la ecuación 4.71:

$$H_w = \int_0^L \int_0^{t_{reg}} h_w (T_w - T_g) 2\pi r_w dt dz / (m_0 - m(t_{reg})) \quad (\text{Ec. 4.71})$$

donde h_w es el coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$); T_g , la temperatura del gas (K); r_w , el radio de la columna (m); m_0 , la masa inicial de etanol en la columna tras el drenaje (el valor medido experimentalmente fue $3,9\cdot 10^{-3}$ kg, lo que supone $126,75\cdot 10^{-3}$ kg para la columna de 3,25 m que se utiliza) y $m(t_{reg})$, la masa final de etanol (kg) una vez se alcanza el tiempo final (t_{reg}) para la etapa de regeneración inicial. La especificación para la etapa de regeneración inicial fue alcanzar un grado de regeneración de 99,5%:

$$t = t_{reg} \text{ cuando } m_0 - m(t_{reg}) / (m_0 - m_\infty) = 0,995$$

donde m_∞ es la masa de etanol adsorbida, en equilibrio con la presión parcial de etanol en la corriente de aire (kg), que no se puede desorber.

La especificación que se debía cumplir para que se considerara completada la regeneración final, era que la relación entre la masa de etanol en la columna tras la regeneración final fuera inferior al 1% de la inicial ($m(t_{reg})$, la masa tras la regeneración inicial).

El aire utilizado para desorber el etanol se comprime (P_{compr} , en Pa) para vencer la pérdida de presión a través del lecho de adsorbente. A la salida del compresor, el aire, a la temperatura T_{compr} (K), se calienta (H_{in} , en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$) hasta la temperatura de la columna (T_w). La elección de un sistema de calefacción indirecta (mediante calentamiento de la pared de la columna) no fue arbitraria. En estudios anteriores (Delgado J.A. et al., 2011 y 2012) se dedujo que este tipo de sistema de calefacción proporcionaba menores tiempos de regeneración, menor consumo de aire y una mayor concentración de etanol en la salida, si se comparaba con el empleo de, únicamente, aire caliente como agente de regeneración, tanto considerando un sistema adiabático como isoterma.

La energía transferida para calentar el aire hasta la temperatura de la pared (H_{in}) y el trabajo de compresión (W_c , en W) requerido para llevar el aire hasta las condiciones de trabajo se determinaron mediante las ecuaciones 4.72 y 4.73:

$$\left. \begin{aligned} H_{in} &= \int_0^{t_{reg}} (F_{gas} + F_{etanol})_{z=0} c_{p,gas} (T_w - T_{compr}) dt \left/ (m_0 - m(t_{reg})) \right. \\ T_{compr} &= 298 \left(1 + \frac{R k}{c_{p,gas} \eta_c (k-1)} \left[\left(\frac{P_{compr}}{10^5} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \right) \end{aligned} \right\} \quad (\text{Ec. 4.72})$$

$$W_c = \int_0^{t_{reg}} (F_{gas} + F_{etanol})_{z=0} \left(\frac{R}{\eta_c (k-1)} \left[\left(\frac{P_{compr}}{10^5} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \right) dt \left/ (m_0 - m(t_{reg})) \right. \quad (\text{Ec. 4.73})$$

donde F_i es el caudal molar del componente i ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$); $c_{p,gas}$, la capacidad calorífica del gas a presión constante ($29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); η_c , la eficiencia isoentrópica del compresor ($\eta_c = 0,85$); k , el exponente politrópico del compresor ($k = 1,4$) y P_{compr} , la presión a la entrada de la columna ($P_{compr} = P_{z=0}$). Si la temperatura del aire a la salida del compresor es mayor que la temperatura de desorción no se tiene en cuenta la energía para calentar el aire ($H_{in} = 0$).

La corriente que sale de la columna es un gas que contiene aire y etanol a 1 bar a la temperatura T_g . La entalpía de esta corriente, h_{col} , se determinó con la ecuación 4.74:

$$h_{col} = \int_0^{t_{reg}} \left(F_{gas} c_{p,gas} (T_g - 273) + F_{etanol} \left[c_{p,etanol} (T_g - 273) + (-\Delta H_{273K}) \right] \right) dt \quad (\text{Ec. 4.74})$$

donde $c_{p,etanol}$ es la capacidad calorífica del etanol a presión constante ($115 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La entalpía de condensación ($-\Delta H_T$) se determinó con la ecuación 4.63.

Este efluente pasa por un cambiador de calor en el que se enfría hasta 35°C para recuperar el calor latente y sensible. La entalpía de la corriente una vez enfriada a 35°C (h_{col}) se calculó con la ecuación 4.75:

$$\begin{aligned} h_{308K} &= \left[\int_0^{t_{reg}} F_{gas} \Big|_{z=L} dt \right] c_{p,gas} (308 - 273) \\ &+ \left[\int_0^{t_{reg}} F_{gas} \Big|_{z=L} dt \right] \frac{y_{etanol}^o(308)}{1 - y_{etanol}^o(308)} (c_{p,etanol} (308 - 273) + (-\Delta H_{273K})) \\ &+ \left(\left[\int_0^{t_{reg}} F_{etanol} \Big|_{z=L} dt \right] - \left[\int_0^{t_{reg}} F_{gas} \Big|_{z=L} dt \right] \frac{y_{etanol}^o(308)}{1 - y_{etanol}^o(308)} \right) (c_{p,etanol} (308 - 273) + (-\Delta H_{273K}) + (\Delta H_{308K})) \end{aligned} \quad (\text{Ec. 4.75})$$

donde $y_{etanol}^o(T)$ es la fracción molar de etanol en la fase gas saturada en etanol a la temperatura T .

La cantidad de calor que se puede recuperar de la corriente que sale de la columna es ($H_{g,rec}$):

$$H_{g,rec} = \frac{h_{col} - h_{308\ K}}{m_0 - m(t_{reg})} \quad (\text{Ec. 4.76})$$

El calor recuperado de la corriente gaseosa que sale de la columna se puede utilizar para otras etapas del proceso que requieren un aporte energético como el pretratamiento de materias primas, evaporación para concentrar las especies no volátiles en el efluente acuoso y secado de los residuos sólidos (Cardona C.A. y Sánchez O.J. et al., 2006; Galbe M. et al., 2007). De la misma manera se puede recuperar el calor sensible que se acumula en el adsorbente con una etapa de enfriamiento después de la regeneración (Rao M.B. y Sircar, S., 1993). Para enfriar el adsorbente se utiliza agua líquida a 25°C. La cantidad de calor que se puede recuperar del adsorbente es ($H_{s,rec}$):

$$H_{s,rec} = \frac{\pi r_w^2 \rho_p (1 - \varepsilon) c_{p,s} \int_0^L (T_g - 298)_{t=t_{reg}} dz}{(m_0 - m(t_{reg}))} \quad (\text{Ec. 4.77})$$

El calor que se utiliza para atemperar la pared de la columna no se tuvo en cuenta ya que se minimiza empleando una pared de menor espesor o de otro material (Gales L. et al., 2003). Además, este calor se puede recuperar de la misma forma que el calor sensible acumulado en el adsorbente. Teniendo en cuenta lo anterior, el calor recuperado en la regeneración y en las etapas de enfriamiento se puede restar del calor total que hay que aportar a la columna para llevarla a la temperatura de trabajo.

La mezcla etanol-aire a 35°C se lleva a un condensador donde se recupera el etanol líquido y que trabaja a 0°C y 1 bar. El aire que queda a la salida del condensador, saturado en etanol, se calienta hasta temperatura ambiente (25°C) y se lleva de nuevo al compresor para continuar con la regeneración del lecho. El etanol líquido recuperado del condensador intercambia calor con la corriente que se alimenta al mismo a 35°C para reducir, así, el consumo del condensador. La cantidad de calor que se puede recuperar del etanol líquido ($H_{r,rec}$) que sale del condensador se determinó con la ecuación 4.78:

$$H_{r,rec} = \frac{c_{p,l} (298 - 273)}{M_{etanol}} \quad (\text{Ec. 4.78})$$

El consumo energético del condensador (H_r) es:

$$H_r = \frac{h_{308\ K} - h_{273\ K}}{m_0 - m(t_{reg})} - H_{r,rec} \quad (\text{Ec. 4.79})$$

donde $h_{273\ K}$ se calculó con la ecuación 4.75 sustituyendo 308K por 273K.

El consumo global de energía (H_T) se determinó con la ecuación 4.80:

$$H_T = H_w + H_{col} - H_{s,rec} - H_{g,rec} \quad (\text{Ec. 4.80})$$

La energía térmica por masa de etanol vaporizado ($E_{\text{vaporizado}}$) se calculó teniendo en cuenta la energía requerida para la compresión, calefacción y refrigeración (ecuación 4.81):

$$E_{\text{vaporizado}} = \frac{W_c}{0,4} + H_T + H_r \frac{0,32}{0,4} \quad (\text{Ec. 4.81})$$

El factor 0,4 tiene en cuenta la conversión de energía eléctrica a térmica y el factor 0,32, la conversión de refrigeración a energía eléctrica (Pitt W.W. et al., 1983).

El consumo de energía por masa de etanol producido se calculó considerando la fracción de etanol producto que se recircula al proceso para desplazar el agua de la columna (etapa de lavado) (Delgado J.A. et al., 2012). La cantidad de etanol producido neto (EP , en $\text{kg}_{\text{etanol}} \cdot \text{kg}_{\text{ASD}}^{-1}$) es la recuperada en la etapa de regeneración menos la consumida para la etapa de lavado. El valor de EP se calculó fácilmente resolviendo el balance de materia global del proceso (Delgado J.A. et al., 2012):

$$EP = q_{\text{etanol},F} \quad (\text{Ec.4.82})$$

donde $q_{\text{etanol},F}$ ($\text{kg}_{\text{etanol}} \cdot \text{kg}_{\text{ASD}}^{-1}$) es la concentración de etanol adsorbido en equilibrio con la mezcla alimento. La concentración típica de los caldos de fermentación tiene entre 4% y 10% de etanol (Pitt W.W. et al., 1983). Para el carbón activado BPL la cantidad de etanol adsorbida en equilibrio con esta mezcla alimento fue en torno a $0,1887 \text{ kg}_{\text{etanol}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$ (medida experimentalmente).

La relación de etanol vaporizado a etanol producido se calculó mediante la ecuación 4.83:

$$\frac{\text{Etanol vaporizado}}{\text{Etanol producido}} = \frac{m_0/W}{EP} \quad (\text{Ec. 4.83})$$

Al sustituir los valores de la masa de etanol en la columna tras el drenaje (m_0 : 3,9 g) y la masa de adsorbente (W : 4,01 g) se obtuvo una relación de etanol vaporizado a etanol producido de 5,15. El consumo neto de energía por masa de etanol producido (E_{neto} , en $\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$) se calculó mediante:

$$E_{\text{neto}} = 5,15 \cdot E_{\text{vaporizado}} \quad (\text{Ec. 4.84})$$

En un ciclo de este tipo la productividad ($\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) es una variable muy importante, en este caso se determinó mediante la ecuación 4.85, siendo dependiente únicamente del tiempo total del ciclo:

$$\text{Productividad (ciclo)} = \frac{m_{\text{EtOH producido}}}{\text{tiempo ciclo}} = \frac{EP}{t_{\text{etapa}} \cdot n^{\circ} \text{etapas}} \quad (\text{Ec. 4.85})$$

Otra variable fundamental en el proceso es el porcentaje de etanol que queda tras la regeneración inicial respecto al etanol total producido (ecuación 4.86). Este etanol no se obtiene como producto líquido, sino que se destina a subproducto, que puede emplearse como materia prima en futuras biorefinerías para la producción de ácido acético a partir de la oxidación de etanol con aire (Christensen C.H. et al., 2006 y Li X. e Iglesia E., 2007):

$$\text{EtOH subproducto (\%)} = \frac{m_{\text{EtOH}}(t_{\text{reg}}) / W}{EP} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.86})$$

donde $m_{\text{EtOH}}(t_{\text{reg}})$ es la masa que queda en la columna tras la regeneración inicial (kg).

Estudio de la influencia del caudal de aire y la temperatura de regeneración

Se seleccionaron dos caudales de aire utilizados experimentalmente, 300 y 660 ml·min⁻¹, y tres temperaturas 100°C, 120°C y 150°C, fácilmente alcanzables en una planta industrial. Valores mayores no tenían sentido ya que supondrían un elevado consumo energético. El estudio de la influencia de las variables de operación en el proceso proporcionó los siguientes resultados (Tabla 4.45):

Tabla 4.45 Influencia del caudal de aire y temperatura de regeneración para carbón activado BPL.

Caudal (ml·min ⁻¹)	300			660		
Temperatura (°C)	100	120	150	100	120	150
E_{neto} (MJ·kg _{EtOH producido} ⁻¹)	5,17	4,69	4,76	7,55	7,47	7,57
$m_{\text{EtOH}}(t_{\text{reg}})$ (g)	6,46	1,53	0,47	3,73	1,53	0,54
EtOH subproducto (%)	26,2	6,2	1,9	15,1	6,2	2,1
% Regeneración	97,2	99,8	100	99,6	100	100
Especificación regeneración final (%)	33%	< 1 %	< 1 %	4 %	< 1 %	< 1 %

El caudal de aire tiene una influencia negativa en el consumo neto de energía (E_{neto}), siendo éste mayor cuanto mayor es el caudal de aire que se utiliza, debido a un mayor trabajo de compresión; sin embargo, un caudal mayor supone una mayor recuperación de etanol en forma de producto (menor etanol como subproducto). Por otro lado, temperaturas elevadas favorecen la recuperación de etanol en forma de producto.

En los seis casos estudiados se ha conseguido un 99,5% de regeneración (tras la regeneración inicial), excepto cuando se utilizaron bajas temperaturas y bajos caudales de aire (97,2%, a 100°C y 300 ml·min⁻¹). A una temperatura de 100°C, el aumento del caudal de aire (660 ml·min⁻¹) mejoró la regeneración, incrementándose hasta 99,6%; sin embargo, la condición establecida para la regeneración final no se alcanzó, ya que, aún quedaba en la columna un 4% de la masa inicial (masa tras la regeneración inicial).

Para mejorar la etapa en estas condiciones, 100°C y 600 ml·min⁻¹, se necesitaba aumentar el tiempo que duraba la regeneración final. Se plantearon dos alternativas para aumentar el tiempo de la regeneración final: a) incrementar el tiempo de la etapa, de forma que se cumpliera la especificación, a costa de disminuir la productividad del ciclo y modificar el esquema de tiempos inicialmente planteado; b) disminuir el tiempo de la etapa de regeneración inicial hasta que se alcanzara la especificación (99,5% regenerada) y aumentar la duración de la regeneración final en el tiempo sobrante de la etapa anterior. Esta segunda alternativa permitió conseguir el objetivo sin disminuir la productividad total del ciclo. En la Tabla 4.46 se presentan los resultados obtenidos para la mejora de la regeneración a 100°C y 660 ml·min⁻¹ siguiendo ambos planteamientos.

Tabla 4.46 Resultados obtenidos en la mejora de la regeneración final a 100°C y 660 ml·min⁻¹

Alternativa	inicial	a) $t_{total} > 23200$ s	b) $t_{total} = 23200$ s
Tiempo etapa regeneración inicial (s)	11600	11600	11200
Tiempo etapa regeneración final (s)	11600	13500	12000
E_{neto} (MJ·kg _{EtOH} producido ⁻¹)	7,55	7,80	6,41
m_{EtOH} (t_{reg}) (g)	3,73	3,73	3,85
EtOH subproducto (%)	15,1	15,1	15,6
Productividad (kg _{EtOH} ·kg _{ADS} ⁻¹ ·h ⁻¹)	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
Especificación regeneración final (%)	4	0,9	0,3

Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, la especificación se alcanzó a costa de una disminución de la productividad (14%), siguiendo la alternativa a), o del porcentaje de etanol recuperado como producto (3%), con la alternativa b).

La mejora de la regeneración final a baja temperatura no hizo, sin embargo, que esta alternativa fuera más adecuada. La combinación que proporcionó mejores resultados,

teniendo en cuenta el consumo energético, cantidad de etanol destinado a producto y productividad, fue el empleo de 150°C y $300\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 4.66).

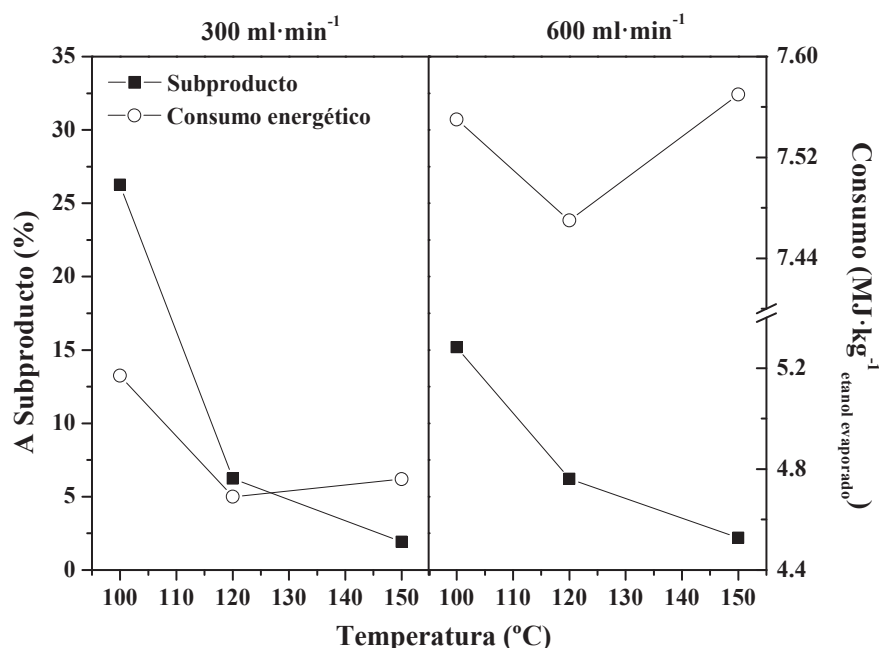


Figura 4.66 Consumo energético y porcentaje destinado a subproducto obtenido según caudal y temperatura de regeneración para el carbón activado BPL

Resina SP-207

La regeneración se divide, al igual que empleando carbón activado BPL, en dos etapas: regeneración inicial y final. La duración de cada etapa debe ser de 2980 s (Tabla 4.43). Tras la regeneración inicial la columna debe estar regenerada en un 99,5%, para pasar a la regeneración final, cuya especificación de salida es que la masa de etanol retenida en la columna sea inferior al 1% de la que había tras la regeneración inicial. La distribución inicial de los tiempos de las etapas se presenta en la Tabla 4.47:

Tabla 4.47 Diagrama de las etapas para seis columnas durante un ciclo para la resina SP-207

Columna	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Etapas 5	Etapas 6
1	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV
2	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV
3	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM	R. ALIM
4	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN	ALIM
5	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI	REG. FIN
6	REG. FIN	ALIM	R. ALIM	LAV	R. LAV	REG. INI
Tiempo	2980 s	2980 s	2980 s	2980 s	2980 s	2980 s

Debido a las propiedades de la resina, la regeneración del lecho se realizó a baja temperatura. La temperatura en todo el proceso (adsorción y regeneración) permanecía constante: 35,5°C. Al regenerarse el lecho a la misma temperatura que la adsorción (alimento), la etapa de enfriamiento posterior a la regeneración no era necesaria. Los consumos energéticos del proceso de regeneración disminuyeron mucho porque, al tener lugar a baja temperatura, se podía usar calor residual para calentar el sistema (Saha B.B. et al., 2001).

En la Figura 4.67 se presenta el diagrama simplificado del proceso de regeneración con los aportes y extracciones de energía que se producen cuando se emplea la resina SP-207.

El estado de referencia para el cálculo del consumo energético fue el mismo que en el caso del carbón activado BPL: para el etanol, fase líquida a 0°C; y para el aire y el adsorbente, estado estándar a 1 bar y 0°C.

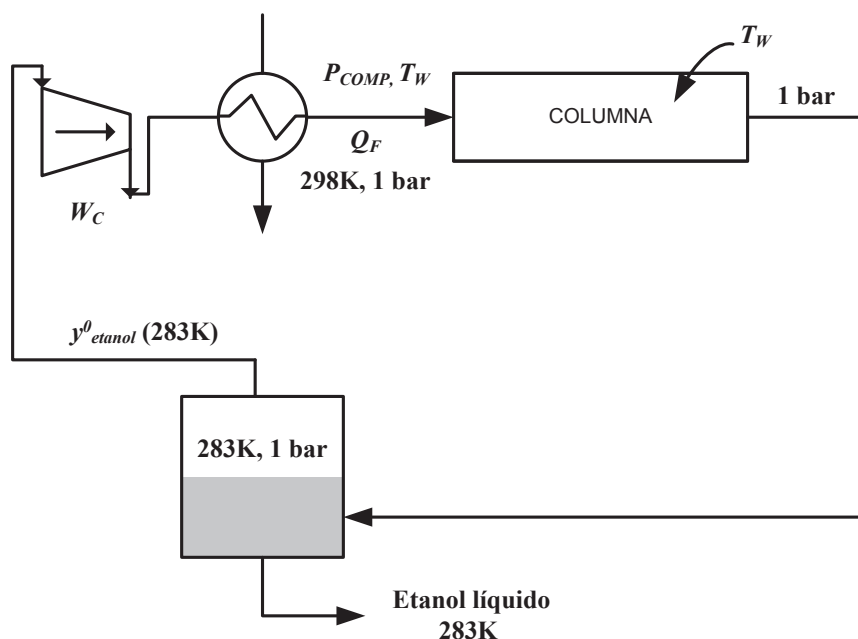


Figura 4.67 Diagrama de proceso para la recuperación del etanol adsorbido para la resina SP-207

La columna se encuentra llena de etanol líquido a 35,5°C (tras el drenaje inicial del líquido contenido en los huecos). El aire utilizado para desorber el etanol se lleva a una presión suficiente (P_{comp}) para vencer la pérdida de presión a través del lecho de adsorbente. En este caso, no hay recuperación del calor de la corriente que sale del lecho por intercambio con la corriente de producto que sale del condensador. Tampoco es necesario un aporte extra de energía para llevar la corriente del condensador que se recircula al proceso a la temperatura de trabajo, ésta se consigue utilizando el calor residual de otras corrientes del proceso (Saha B.B. et al., 2001). Por tanto, el único punto del ciclo donde se aporta energía es para la

compresión del aire que se utiliza para la regeneración de la columna. Para calcular la energía neta requerida (ecuación 4.81), se tuvo sólo en cuenta el término de trabajo de compresión (donde se requiera un aporte de energía, el suministro procede de corrientes residuales):

$$E_{\text{vaporizado}} = \frac{W_c}{0,4} + H_T + \cancel{H_r \frac{0,32}{0,4}}$$

La temperatura de regeneración en el caso de la resina SP-207 es de 35,5°C lo cual hace que la regeneración ocurra lentamente, de manera que para regenerar el lecho completo (1 m) se necesite mucho tiempo. Para disminuir el tiempo requerido para la regeneración con la resina SP-207, se utilizó un modelo que suponía una longitud de columna de 10 cm en lugar de 1 m, ya que el tiempo de regeneración para una columna de 1 m era muy elevado. En la práctica, la columna constará de entradas y salidas de aire cada 10 cm de forma que la regeneración sea en las mismas condiciones que las simuladas (Figura 4.68). Esto es importante de cara al consumo de energía por masa de etanol producido.

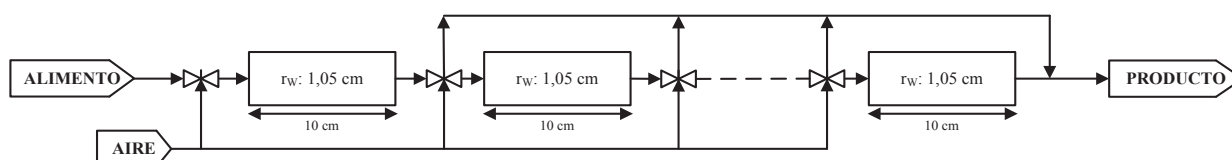


Figura 4.68 Diagrama de proceso para la recuperación de etanol para la resina SP-207

Tras realizar el balance de materia en el proceso se obtuvo a una producción neta de etanol de (Delgado J.A. et al., 2013):

$$EP = n_1(x_{1,F}) - n_2(x_{2,F}) \cdot \frac{x_{1,F}}{x_{2,F}} \quad (\text{Ec. 4.87})$$

donde $n_{i,F}$ es la capacidad de adsorción para etanol (1) y agua (2) de la columna (experimentales). La relación de etanol vaporizado a etanol producido se calculó mediante la ecuación 4.83 (donde m_0 : 3,68 g; W : 3,365 g y EP : 0,1069 kg_{etanol}·kg_{ADS}⁻¹). De forma que el consumo neto de energía por etanol producido se determinó mediante:

$$E_{\text{neto}} = 10,25 \cdot E_{\text{vaporizado}} \quad (\text{Ec. 4.88})$$

La productividad y el porcentaje de etanol destinado a subproducto se calcularon de la misma manera que para el carbón activado BPL (ecuaciones 4.85 y 4.86).

Se realizaron simulaciones a dos caudales de aire, 300 y 660 ml·min⁻¹. La temperatura permaneció constante en 35,5°C, lo que proporcionó las ventajas energéticas que ya se comentaron. Las etapas de regeneración inicial y final debían durar 2980 s (Tabla 4.47),

siendo el tiempo total entre ambas de 5960 s. Los resultados obtenidos tras la simulación de la etapa de regeneración inicial se presentan en la Tabla 4.48:

Tabla 4.48 Influencia del caudal de aire de regeneración para la resina SP-207. Regeneración inicial

Caudal ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	300	660
Tiempo etapa regeneración inicial (s)	2980	2980
E_{neto} ($\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$)	0,10	0,7
$m_{\text{EtOH}}(t_{\text{reg}})$ (g)	1,98	1,35
Grado regeneración inicial (%)	50,2	68,6
Productividad ($\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$

Tras la simulación de la etapa de regeneración inicial a los caudales seleccionados, la masa que quedaba en la columna no cumplía con la condición de regeneración establecida ($> 99,5\%$), por tanto, la regeneración inicial debía durar más tiempo. Se realizaron simulaciones hasta conseguir que se cumpliera la especificación para la regeneración inicial. Los resultados que se obtuvieron se recogen en la Tabla 4.49:

Tabla 4.49 Influencia del caudal de aire en la regeneración para la resina SP-207

Caudal ($\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$)	300	660
Tiempo etapa regeneración inicial (s)	10100	5900
Tiempo etapas regeneración final (s)	2100	1200
E_{neto} ($\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$)	0,40	1,13
$m_{\text{EtOH}}(t_{\text{reg}})$ (g)	0,28	0,29
Grado regeneración inicial (%)	100	99,7
Productividad ($\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
EtOH subproducto (%)	78,8	81,6
Especificación regeneración final (%)	0,49	0,8

Al aumentar la duración de las etapas de regeneración inicial y final se consiguió cumplir las especificaciones en ambos casos. La consecuencia de este aumento fue una disminución de la productividad en un 76% para el caudal de $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, y en un 18% para $660 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. A la vista de los resultados, la alternativa más recomendable es utilizar un caudal de aire de $660 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ y $35,5^\circ\text{C}$, lo que permite no sólo cumplir con las especificaciones, sino también

obtener una mayor productividad. El consumo energético fue, en ambos casos, significativamente inferior al obtenido con la mejor combinación para carbón activado BPL ($4,76 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$).

El aumento de los tiempos en las etapas de regeneración hizo necesario cambiar la configuración de tiempos inicialmente planteada en la Tabla 4.47, pasando a ser la que se plantea en la Tabla 4.50 para la resina SP-207.

Tabla 4.50 Nuevo esquema de tiempos para seis columnas durante un ciclo para la resina SP-207

Col.	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4		Etapa 5		Etapa 6	
	2980 s	570 s	2980	570	2980	570	2980	570	2980	570	2980	570
1	REG.INI		REG.FIN		ALIM	ESP	R. ALIM	ESP	LAV	ESP	R. LAV	ESP
2	R. LAV	ESP	REG.INI		REG.FIN		ALIM	ESP	R. ALIM	ESP	LAV	ESP
3	LAV	ESP	R. LAV	ESP	REG.INI		REG.FIN		ALIM	ESP	R. ALIM	ESP
4	R. ALIM	ESP	LAV	ESP	R. LAV	ESP	REG.INI		REG.FIN		ALIM	ESP
5	ALIM	ESP	R. ALIM	ESP	LAV	ESP	R. LAV	ESP	REG.INI		REG.FIN	
6		REG.FIN	ALIM	ESP	R. ALIM	ESP	LAV	ESP	R. LAV	ESP	REG.INI	
Tiempo	3550 s		3550 s		3550 s		3550 s		3550 s		3550 s	

Comparativa de los adsorbentes estudiados

La selección del adsorbente más adecuado requiere del estudio de los resultados obtenidos con cada uno (Tabla 4.51).

Tabla 4.51 Resumen de los datos obtenidos del estudio energético para cada adsorbente

ADSORBENTE	CARBÓN ACTIVADO BPL	RESINA SP-207
Tiempo ciclo (s)	69600 (11600 s/etapa)	21900 (3650 s/etapa)
Temperatura (°C)	150	35,5
Caudal de aire ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)	$5 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-5}$
E_{neto} ($\text{MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$)	4,76	1,13
Productividad ($\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$9,8 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
EtOH subproducto (%)	1,9	81,6

Si se atiende a la duración del ciclo, la resina ofrece mejores resultados al ser un tercio inferior la duración a la del carbón activado BPL, lo que también implica una mayor

productividad (a pesar de ser más favorable el carbón de cara a la adsorción de etanol). Al realizarse el ciclo de adsorción-desorción con la resina SP-207 a una temperatura constante y suave, el consumo energético es inferior al del carbón activado BPL. A pesar de las ventajas que presenta la resina SP-207 frente al carbón activado BPL, se recomienda el empleo de este último, debido a la eficacia del proceso, ya que sólo se destina a subproducto un 2% del total recuperable, frente al 82% con la resina SP-207.

Cabe destacar que esta alternativa es la mejor de las estudiadas, pero no la óptima, ya que ésta sería la que incurriese en un menor gasto variable (costes energéticos) y mejores resultados de productividad y recuperación (a costa, probablemente, de un aumento de las dimensiones de los equipos, gastos fijos). Para determinar la mejor alternativa es necesario un estudio económico detallado, teniendo en cuenta los costes fijos de los equipos necesarios y, considerando como se integraría el proceso de recuperación de etanol en una biorefinería.

El proceso cíclico de adsorción-desorción propuesto permite producir etanol de alta pureza a partir de mezclas acuosas de etanol-agua con bajo contenido alcohólico (como las obtenidas en la fermentación de biomasa). Este etanol puede usarse como combustible o como materia prima para la producción de productos químicos, como ácido acético, con un coste energético sustancialmente inferior al asociado al método convencional de destilación ($\sim 53 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983). El consumo energético de la destilación para producir etanol es mayor que la energía calorífica de combustión del etanol recuperado ($\sim 29 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre la separación de mezclas etanol-agua para la producción de biocombustibles, se deducen las principales conclusiones:

Equilibrio de adsorción en fase líquida

Las isothermas de adsorción para los adsorbentes microporosos, zeolita beta y carbón activado BPL, se ajustaron a isothermas tipo Langmuir para el etanol y tipo lineal para el agua. En el caso de las resinas poliméricas se ajustaron los datos de capacidad de retención en el lecho ante la imposibilidad de diferenciar entre las fases adsorbida y no adsorbida. La ecuación a la que se ajustan los datos para el etanol es equivalente a la isoterma de Redlich-Peterson. En el caso del agua se ajustan a una ecuación tipo Redlich-Peterson aunque sólo en el caso de la resina SP-70, ya que para la resina SP-207 se ajustan a una ecuación lineal.

En cuanto a la capacidad de retención tanto de etanol como de agua en la columna, el carbón activado BPL presenta los mayores valores, seguido de la resina SP-70 y la resina SP-207. La zeolita beta presenta los más bajos.

La resina SP-207 presenta las mayores selectividades hacia etanol respecto al agua en prácticamente todo el intervalo de concentraciones, siendo por tanto éste el mejor adsorbente para la separación de las mezclas etanol-agua. Las selectividades hacia etanol para el carbón activado BPL y la resina SP-70 son superiores a la unidad, presentando valores similares, y para la zeolita beta significativamente inferiores a la unidad, aunque con excepciones.

Las masas retenidas de etanol en los experimentos de lavado presentaron resultados análogos independientemente del estado de la columna al inicio de los experimentos, bien partiendo de la columna limpia, o bien de una columna saturada en la mezcla etanol-agua inicial.

Cinética de adsorción en fase líquida

La estructura de poro que presentan tanto las resinas como el carbón activado BPL se puede describir como una estructura de poros homogénea. La zeolita beta presenta una estructura de poro bidispersa en la que existen macro y microporos, y en la que la adsorción tiene lugar en estos últimos.

Los coeficientes de transferencia de materia líquido-sólido adsorbente presentaron valores de $5,32 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para las resinas SP-70 y SP-207, respectivamente. Para el carbón activado BPL el valor fue de $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, mayor que para las resinas poliméricas, y muy similar al dato obtenido por Sircar S. y Rao M.B. ($0,01 \text{ s}^{-1}$, Sircar S. y Rao M.B., 1992b). La etapa controlante para la transferencia de materia en estos adsorbentes es la difusión superficial desde el exterior del sólido hasta los centros de adsorción.

El valor del coeficiente de transferencia de materia para la zeolita beta en macroporos fue de $4,54 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e infinito para microporos, lo que indica que el mecanismo controlante es la difusión del líquido en los macroporos.

El modelo propuesto para describir la cinética del proceso en fase líquida se valida con experimentos de lavado con etanol y describe perfectamente los resultados obtenidos en los mismos.

Equilibrio de adsorción en fase vapor

La mayor capacidad de adsorción de etanol en fase vapor la presenta el carbón activado BPL, debido al mayor volumen de microporos.

La resina SP-207 se caracteriza por una disminución de la entalpía de adsorción con la temperatura por lo que presenta mejores resultados para la regeneración del lecho.

Las isothermas de etanol en fase vapor son tipo Henry para las resinas poliméricas y tipo Langmuir para la zeolita beta y el carbón activado BPL. La entalpía de adsorción para la zeolita beta y el carbón activado BPL presenta valores similares ($\sim 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Cinética de adsorción en fase vapor

Se obtienen menores tiempos para la desorción total del etanol (ligado y no ligado) con caudales elevados de aire y altas temperaturas de regeneración. Debido, no sólo al efecto de una mejor transferencia de materia y calor a caudales de aire elevados, sino también al efecto positivo de la temperatura en el proceso de desorción (endotérmico).

El coeficiente de transmisión de calor para la resina SP-207 es de $15 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ y varía entre 30 y $60 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ para el carbón activado BPL. La transferencia de materia en fase vapor no es un factor limitante en el caso de la resina SP-207 ($k_{no \text{ ligado}}$ y $k_{ligado} \rightarrow \infty$) sí, en cambio, para el carbón activado BPL ($k_{ligado} \sim 7 \text{ s}^{-1}$).

Simulación y diseño del proceso

La resina SP-207 y el carbón activado BPL se seleccionaron entre los adsorbentes considerados debido a que presentan mejores resultados de cara a su implantación en un proceso a escala industrial.

Se propuso un proceso cíclico basado en la tecnología CTSA (*Concentration Thermal Swing Adsorption*) debido a las características de los adsorbentes seleccionados.

Se diseñaron cada una de las etapas del ciclo (determinación de caudal y tiempo de etapa) y se estudió la influencia de la temperatura y caudal de aire en la regeneración del lecho sobre el consumo energético y productividad del proceso.

La menor temperatura de regeneración requerida en el caso de la resina SP-207 (35°C frente a 150°C en el carbón activado BPL) hace que el consumo energético del proceso sea inferior ($\sim 1,1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$) que cuando se utiliza como adsorbente carbón activado BPL ($\sim 4,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$).

La productividad en el caso de la resina SP-207 es mayor debido al menor tiempo de etapa requerido para la regeneración ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ frente a $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ para el carbón activado BPL). Sin embargo, la cantidad final de etanol recuperado es significativamente mayor en el caso del carbón activado BPL, se destinándose a subproducto un 1,9% usando carbón activado BPL frente a un 81,6%, usando la resina SP-207.

El proceso propuesto para la separación de mezclas etanol-agua con carbón activado BPL como adsorbente reduce significativamente el consumo energético ($\sim 4,7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$) frente a otras alternativas como la destilación ($\sim 53 \text{ MJ} \cdot \text{kg}_{\text{EtOH producido}}^{-1}$, Pitt W.W. et al., 1983).

Como consecuencia de los resultados obtenidos en la presente investigación, se sugieren las siguientes recomendaciones para profundizar y continuar con esta línea de investigación:

Estudiar la influencia en el equilibrio de adsorción de otros compuestos que se encuentran frecuentemente en los caldos de fermentación junto con el etanol y el agua, como ácido acético o fenoles.

Profundizar en el modelo en fase vapor para conseguir una mejor reproducción de los resultados experimentales, sobre todo los resultados para el carbón activado BPL. Para ello se podría describir el balance de energía teniendo en cuenta la variación de la temperatura en la

pared o utilizando correlaciones más realistas para la evolución del coeficiente térmico de dispersión axial.

Desarrollar una instalación experimental que permita llevar a cabo el proceso cíclico propuesto y así poder validar el modelo y optimizar el proceso.

Realizar un estudio detallado de los costes asociados al proceso para determinar su viabilidad económica.

Por último, y para ampliar el estudio de la separación de mezclas etanol-agua se recomienda emplear otros adsorbentes comerciales selectivos hacia etanol. Por ejemplo, adsorbentes de base silíceas con un tamaño de poro mayor que la zeolita beta o la silicalita que permitan una regeneración del lecho en condiciones más suaves, como MCM-41 o SBA-15. Otras resinas poliméricas mesoporosas y muy apolares. También sería interesante estudiar nuevos adsorbentes como los MOFs, concretamente los ZIF-8 y ZIF-71, para el proceso propuesto.

APÉNDICE

6. APÉNDICE

6.1. GRÁFICAS CURVAS DE ROTURA

Resina SP-70

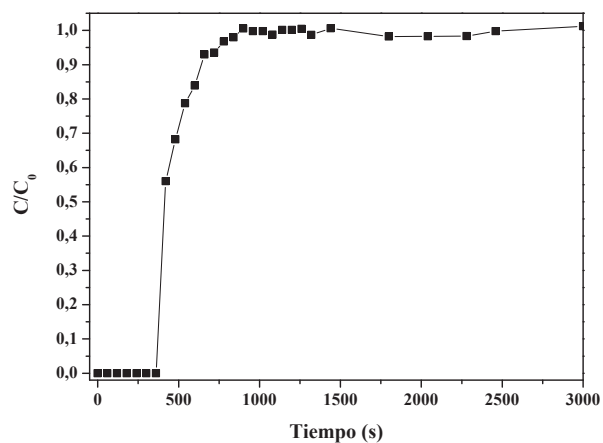


Figura 7.1 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,01$) sobre la resina SP-70

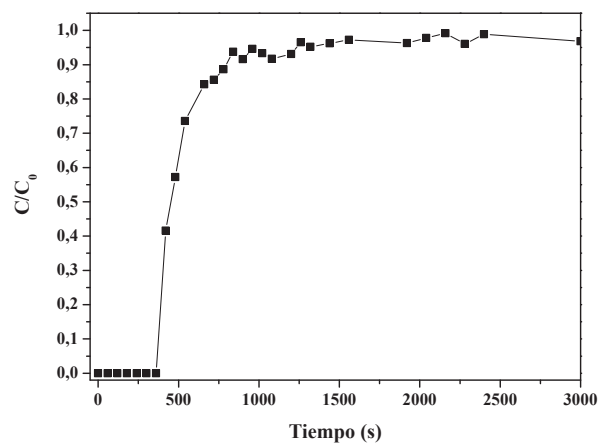


Figura 7.2 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,02$) sobre la resina SP-70

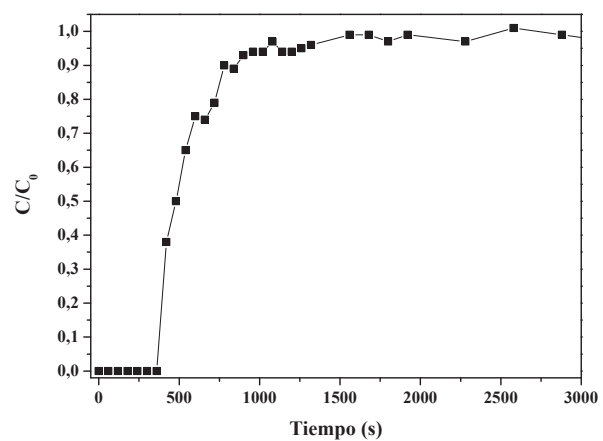


Figura 7.3 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,04$) sobre la resina SP-70

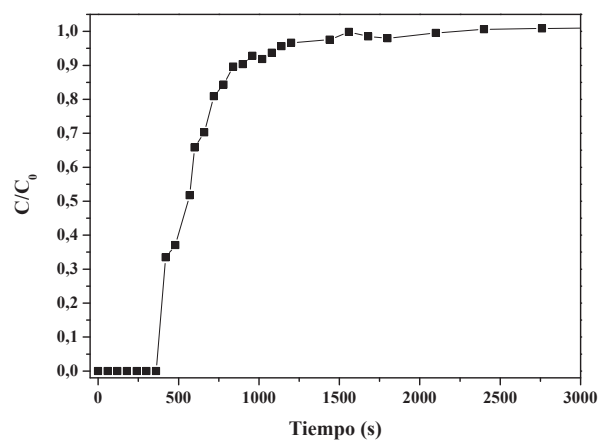


Figura 7.4 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,06$) sobre la resina SP-70

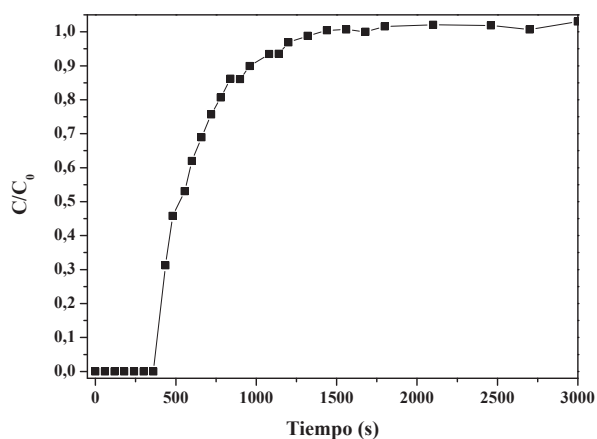


Figura 7.5 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,08$) sobre la resina SP-70

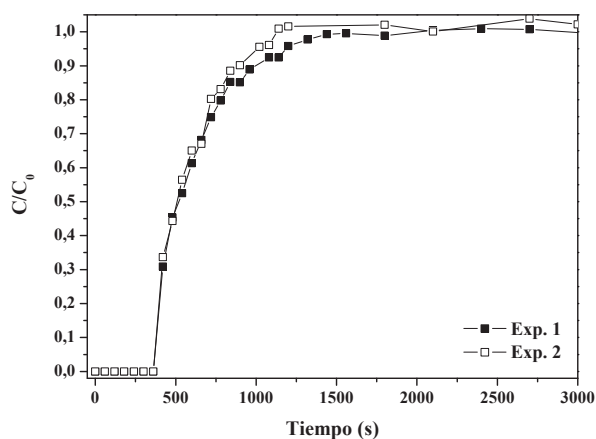


Figura 7.6 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,1$) sobre la resina SP-70

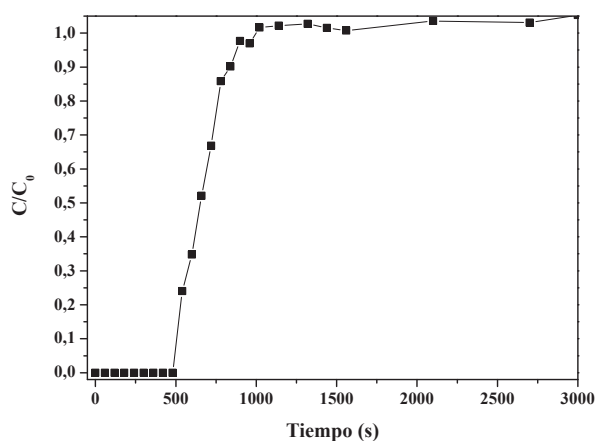


Figura 7.7 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,2$) sobre la resina SP-70

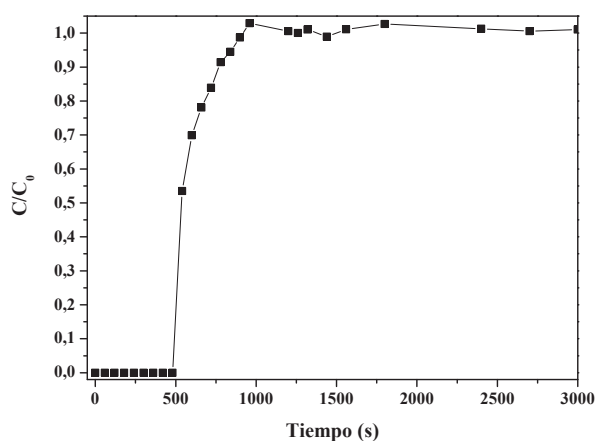


Figura 7.8 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,3$) sobre la resina SP-70

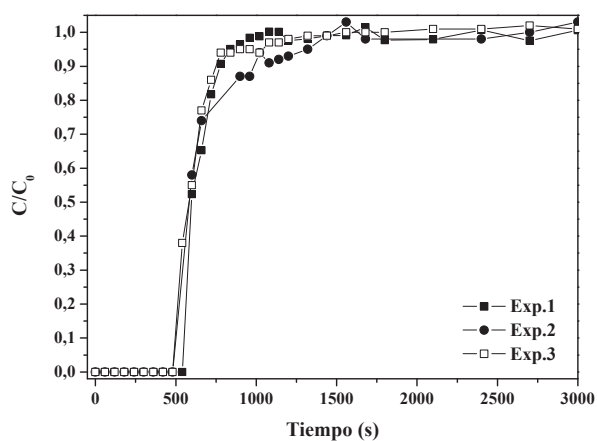


Figura 7.9 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,4$) sobre la resina SP-70

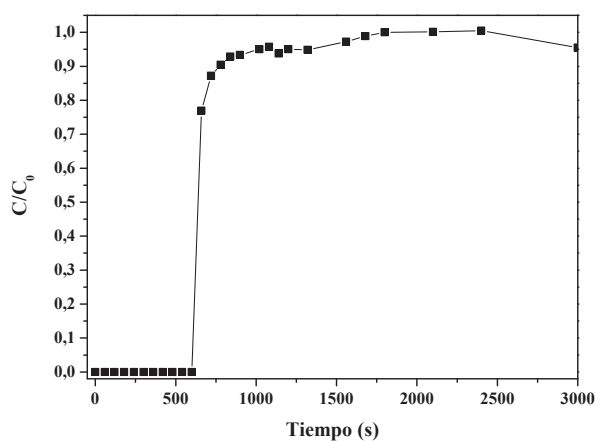


Figura 7.10 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,6$) sobre la resina SP-70

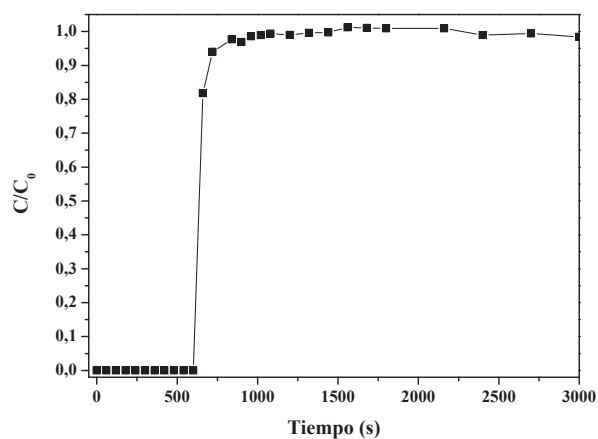


Figura 7.11 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,7$) sobre la resina SP-70

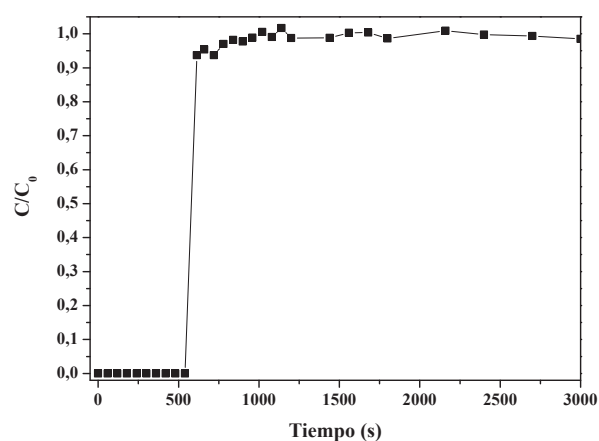


Figura 7.12 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,8$) sobre la resina SP-70

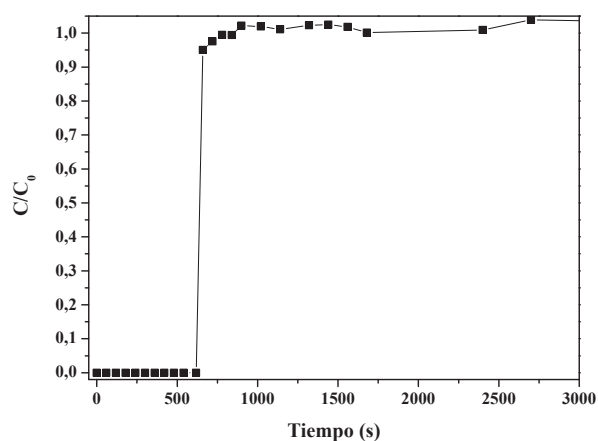


Figura 7.13 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,9$) sobre la resina SP-70

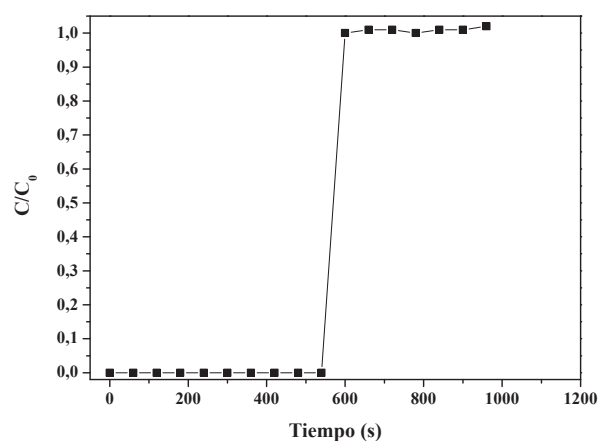


Figura 7.14 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,95$) sobre la resina SP-70

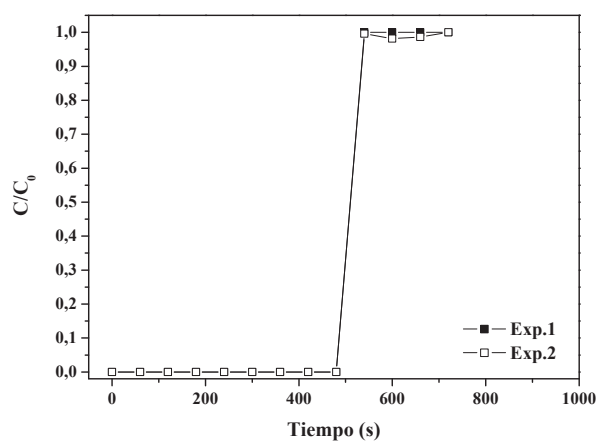


Figura 7.15 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 1$) sobre la resina SP-70

Resina SP-207

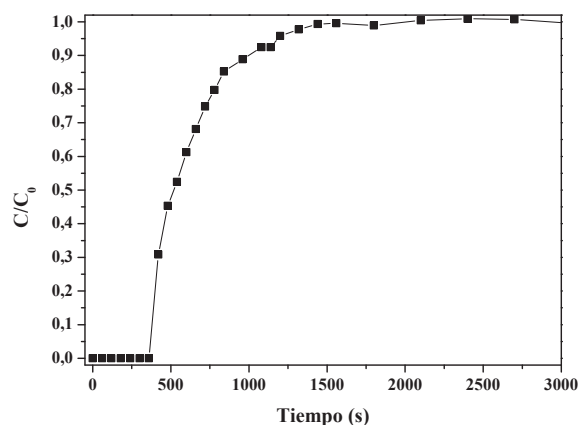


Figura 7.16 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,1$) sobre la resina SP-207

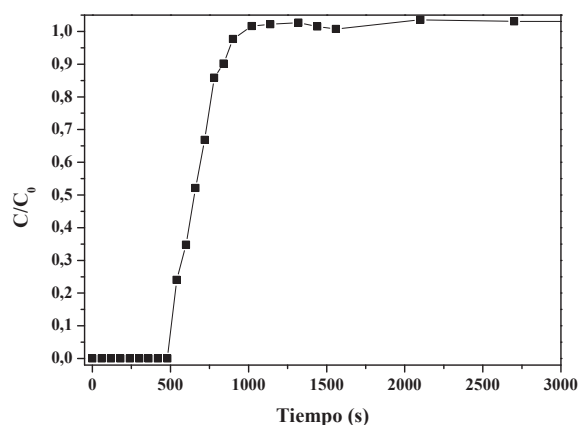


Figura 7.17 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,2$) sobre la resina SP-207

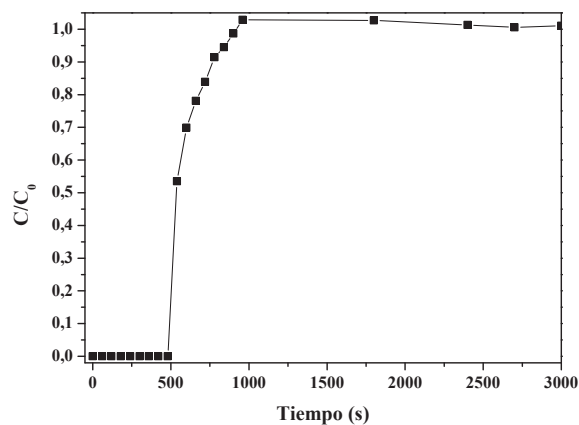


Figura 7.18 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,3$) sobre la resina SP-207

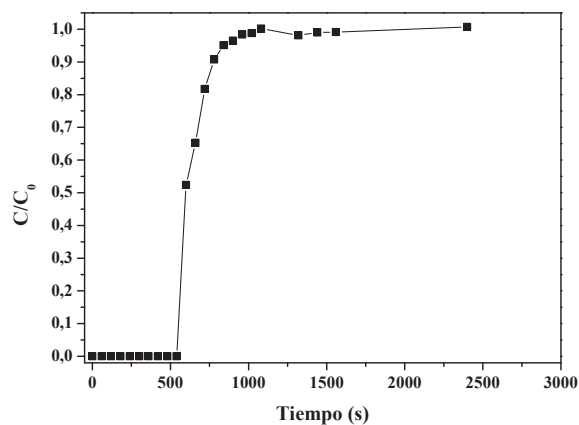


Figura 7.19 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,4$) sobre la resina SP-207

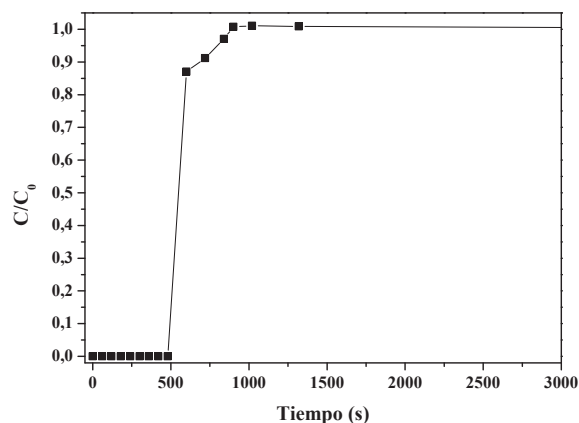


Figura 7.20 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,5$) sobre la resina SP-207

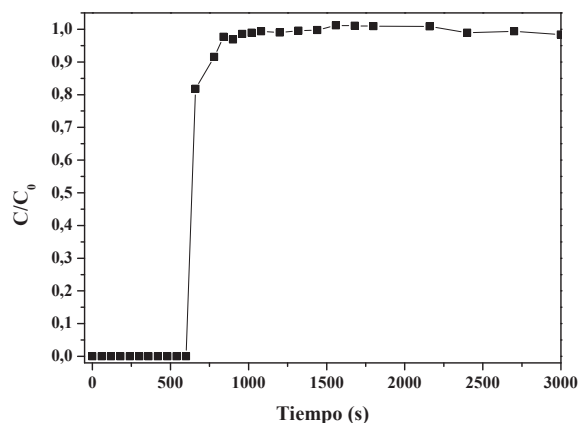


Figura 7.21 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,7$) sobre la resina SP-207

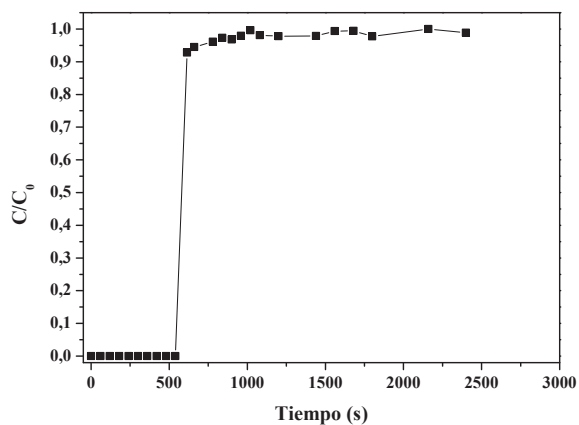


Figura 7.22 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,8$) sobre la resina SP-207

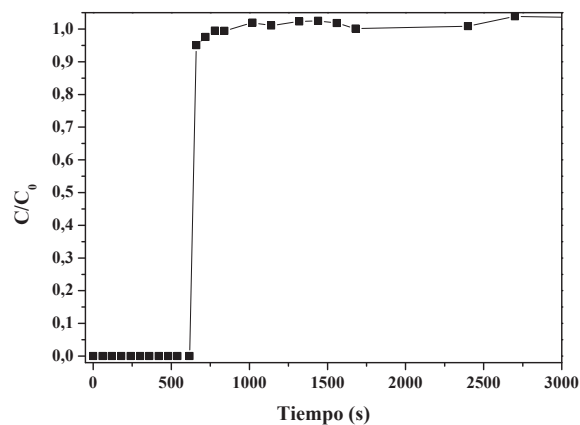


Figura 7.23 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,9$) sobre la resina SP-207

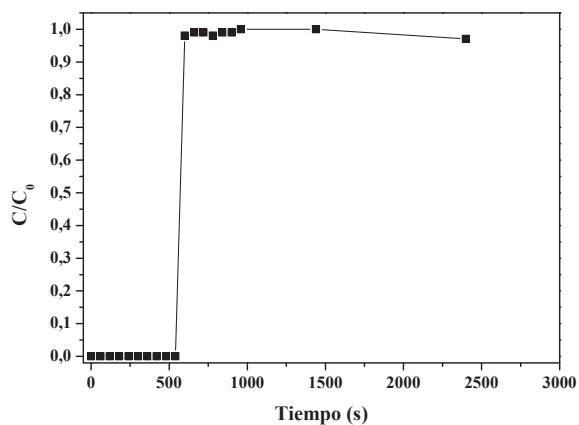


Figura 7.24 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,95$) sobre la resina SP-207

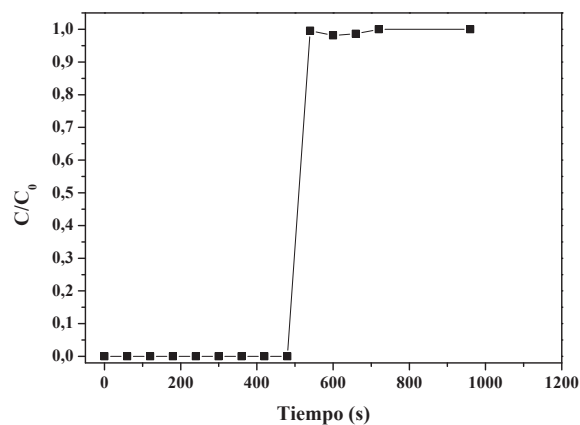


Figura 7.25 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 1$) sobre la resina SP-207

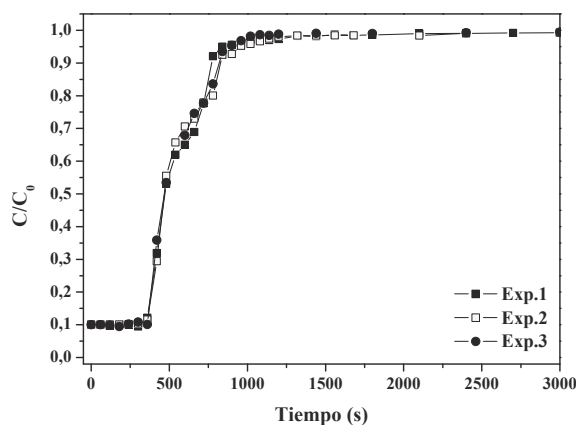


Figura 7.26 Curvas de rotura de etanol para la etapa de lavado de un lecho saturado ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,1$) sobre resina SP-207

Zeolita beta

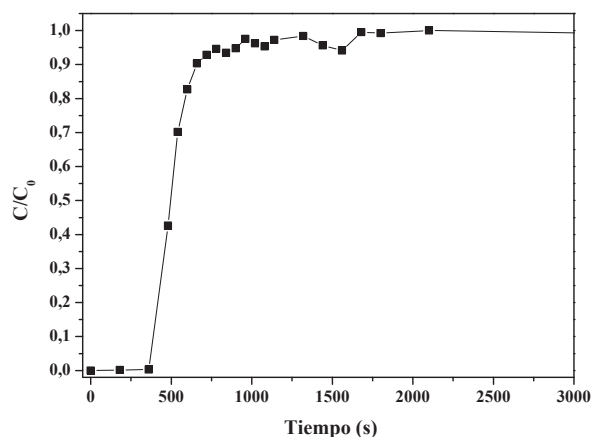


Figura 7.27 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,1$) sobre zeolita beta

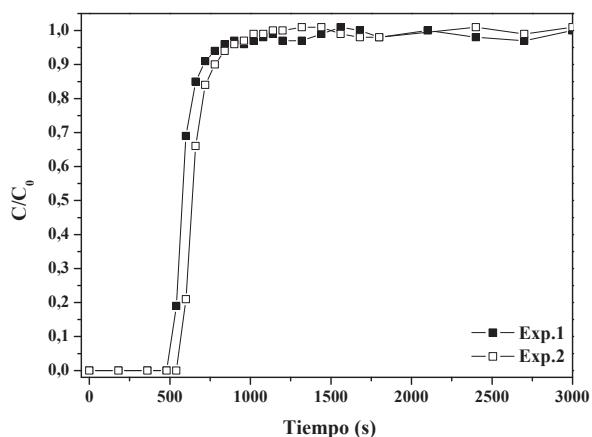


Figura 7.28 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,2$) sobre zeolita beta

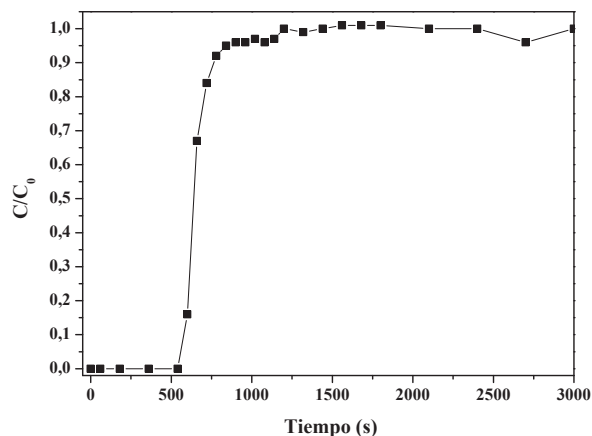


Figura 7.29 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,3$) sobre zeolita beta

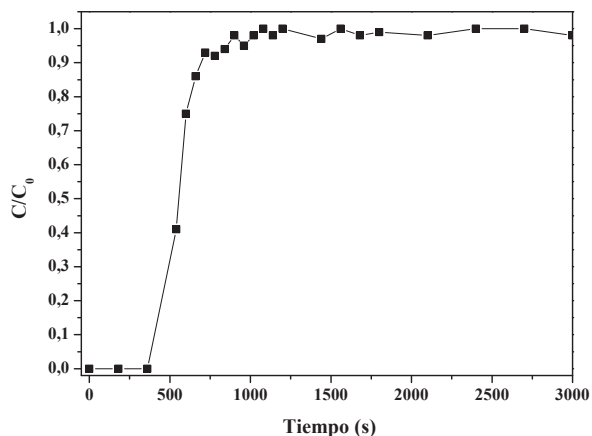


Figura 7.30 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,4$) sobre zeolita beta

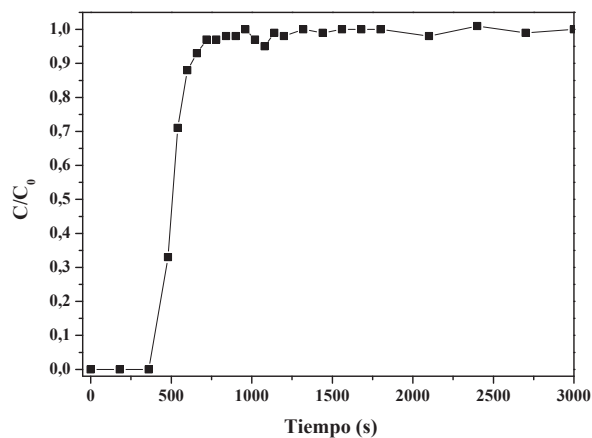


Figura 7.31 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,6$) sobre zeolita beta

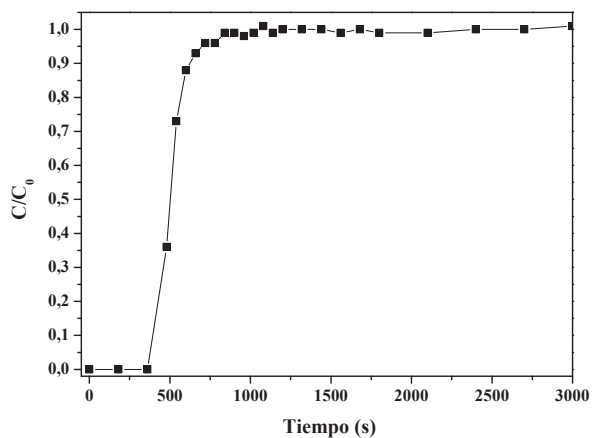


Figura 7.32 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,7$) sobre zeolita beta

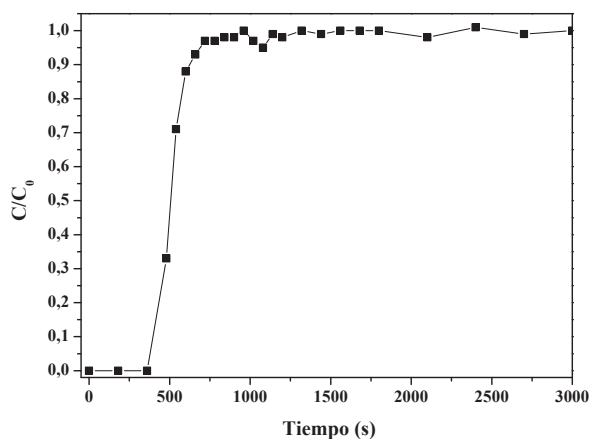


Figura 7.33 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,8$) sobre zeolita beta

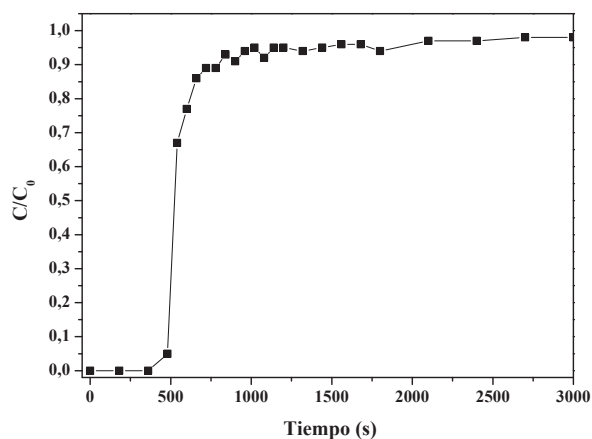


Figura 7.34 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,9$) sobre zeolita beta

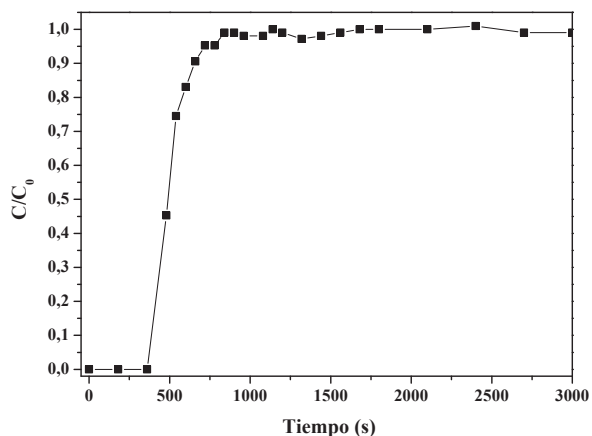


Figura 7.35 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 0,95$) sobre zeolita beta

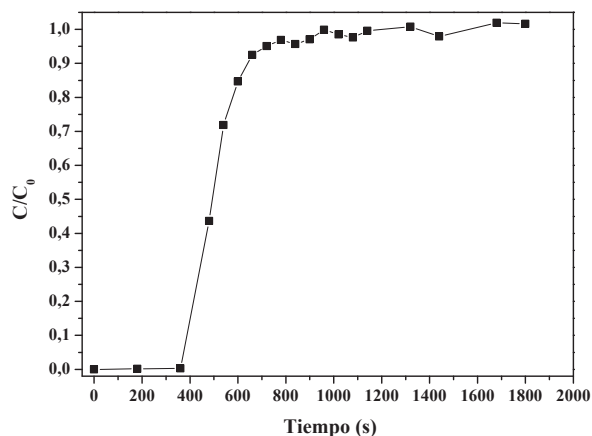


Figura 7.36 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entra}} = 1$) sobre zeolita beta

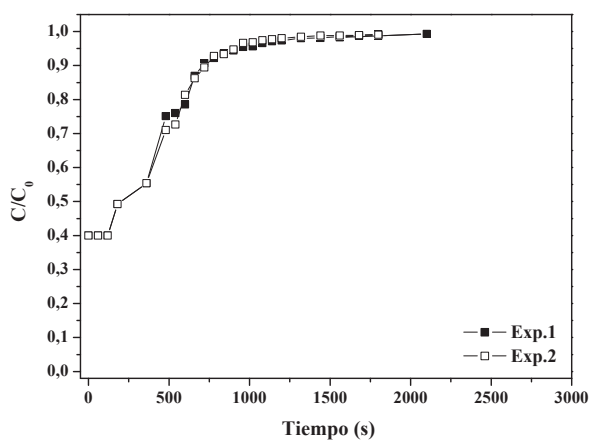


Figura 7.37 Curvas de rotura de etanol para la etapa de lavado de un lecho saturado ($x_{1 \text{ entra}} = 0,4$) sobre zeolita beta

Carbón activado BPL

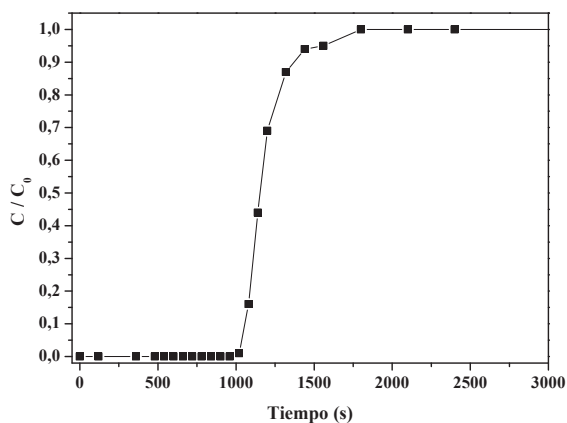


Figura 7.38 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,08$) sobre carbón activado BPL

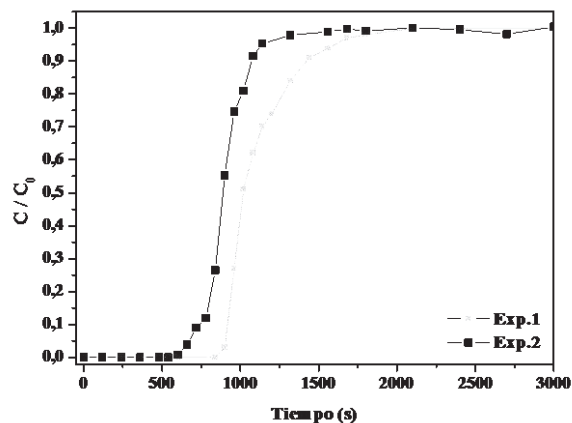


Figura 7.39 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,1$) sobre carbón activado BPL

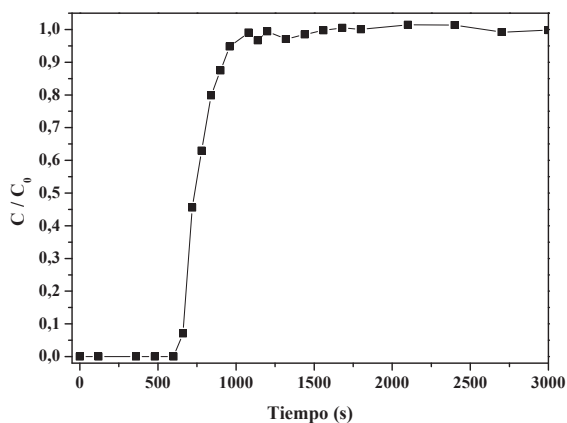


Figura 7.40 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,2$) sobre carbón activado BPL

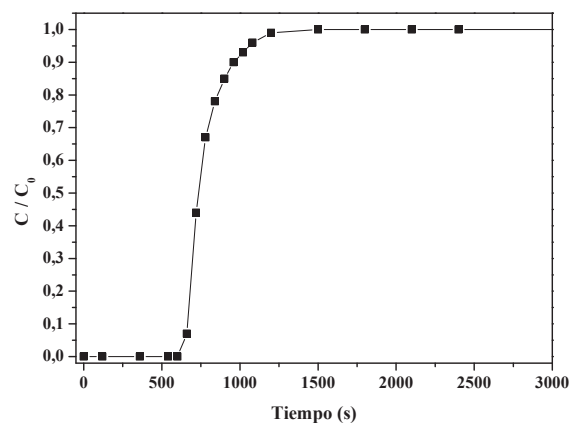


Figura 7.41 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,3$) sobre carbón activado BPL

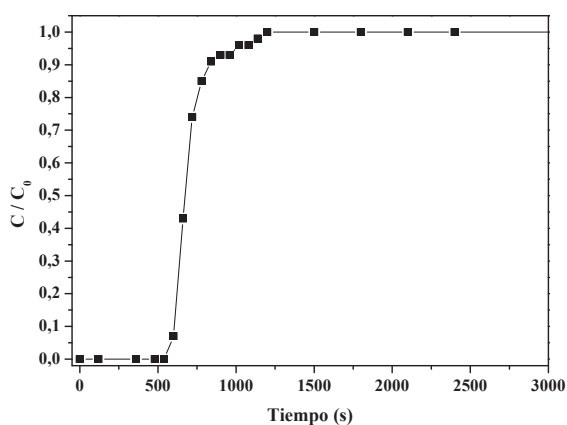


Figura 7.42 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,4$) sobre carbón activado BPL

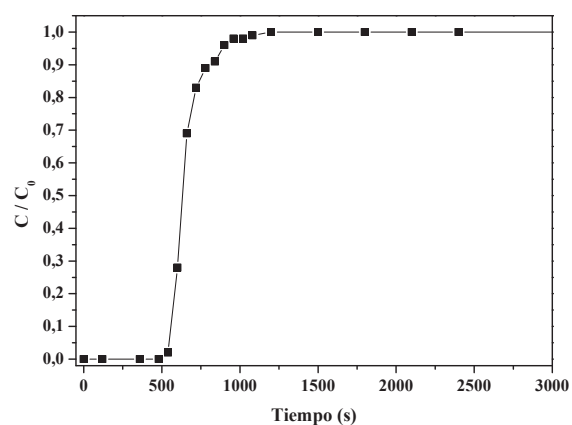


Figura 7.43 Curva de rotura de etanol ($x_{1\text{ entrada}} = 0,5$) sobre carbón activado BPL

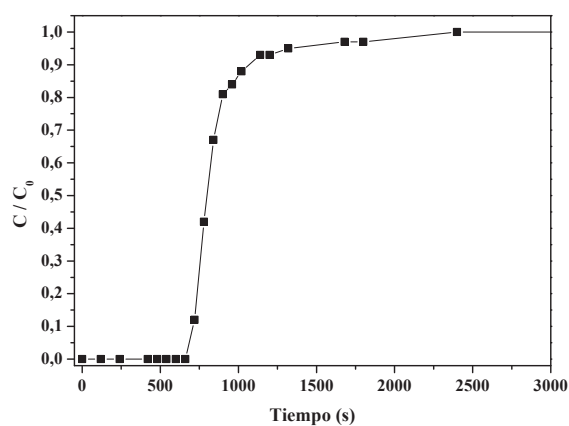


Figura 7.44 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,6$) sobre carbón activado BPL

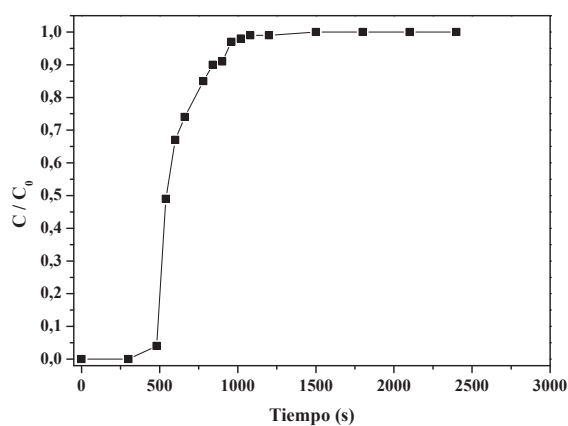


Figura 7.45 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 0,9$) sobre carbón activado BPL

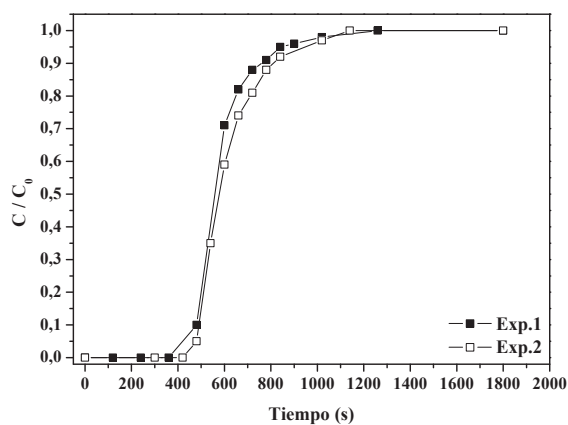


Figura 7.46 Curva de rotura de etanol ($x_{1 \text{ entrada}} = 1$) sobre carbón activado BPL

6.2. CURVAS CINÉTICA DESORCIÓN EN FASE VAPOR

Resina SP-70

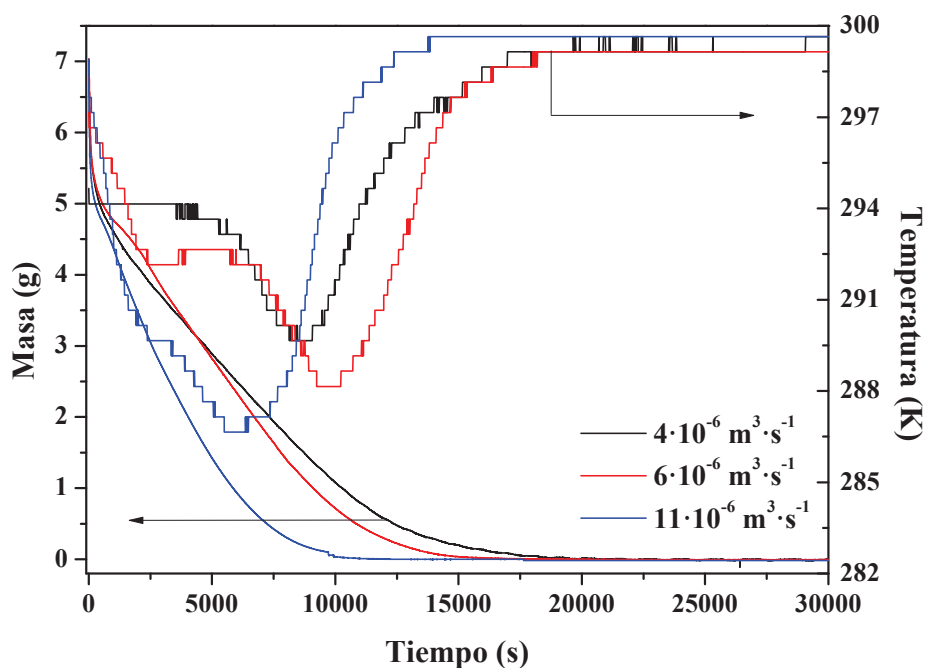


Figura 7.47 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Resina SP-70. T : 298K

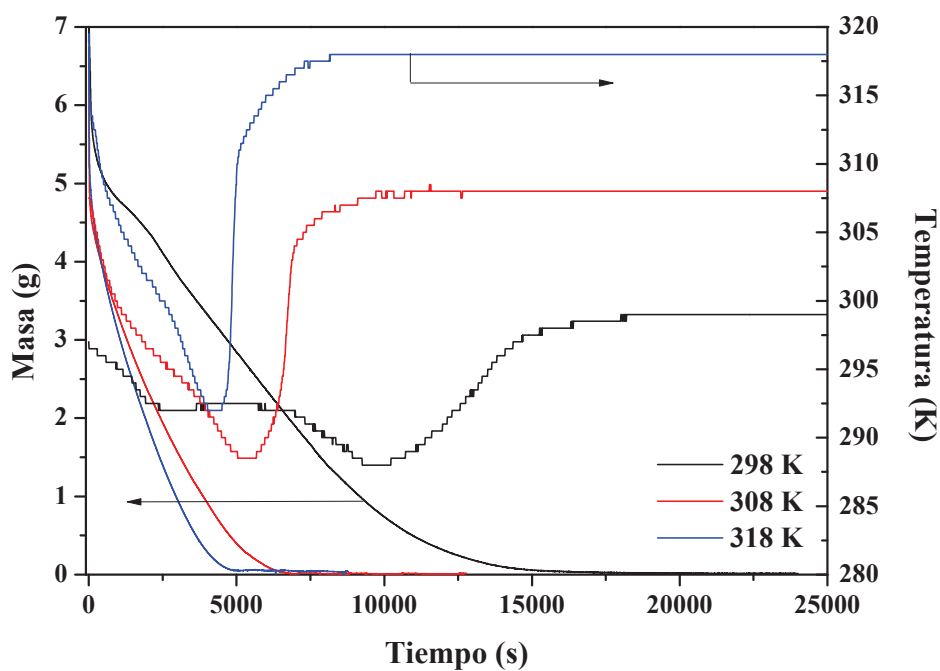


Figura 7.48 Variación de masa y temperatura del lecho con la temperatura de desorción.

Resina SP-70. Q_{AIRE} : $6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Resina SP-207

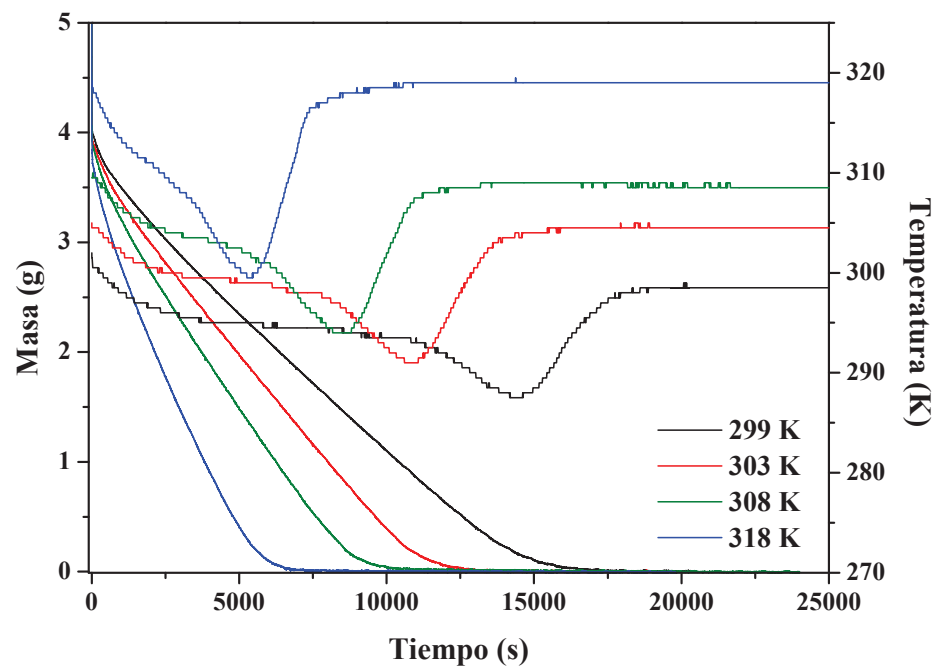


Figura 7.49 Variación de masa y temperatura del lecho con la temperatura de desorción.

Resina SP-207. $Q_{AIRE}: 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Zeolita beta

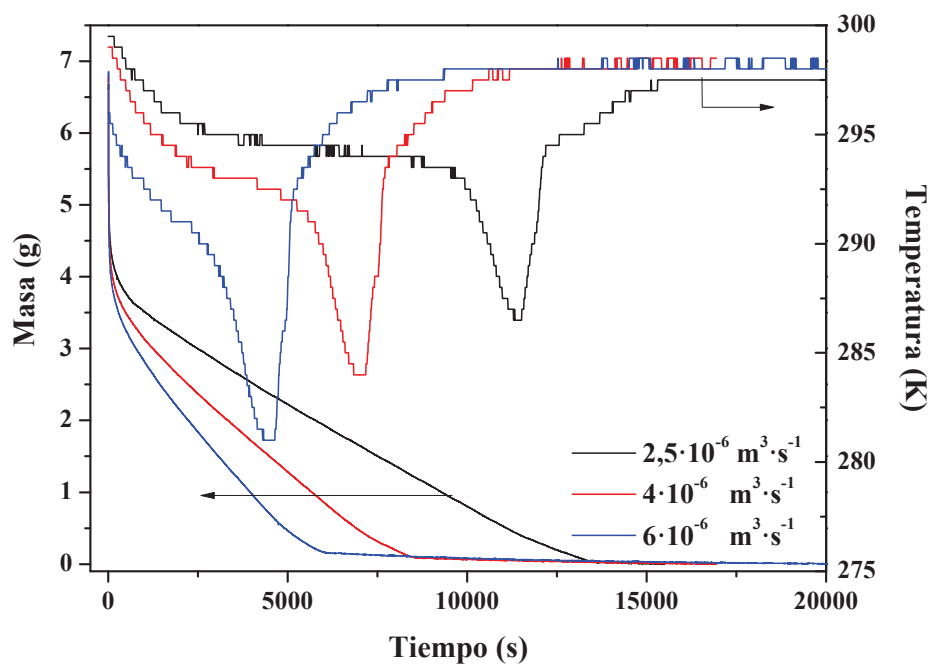


Figura 7.50 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Zeolita beta. $T: 298\text{K}$

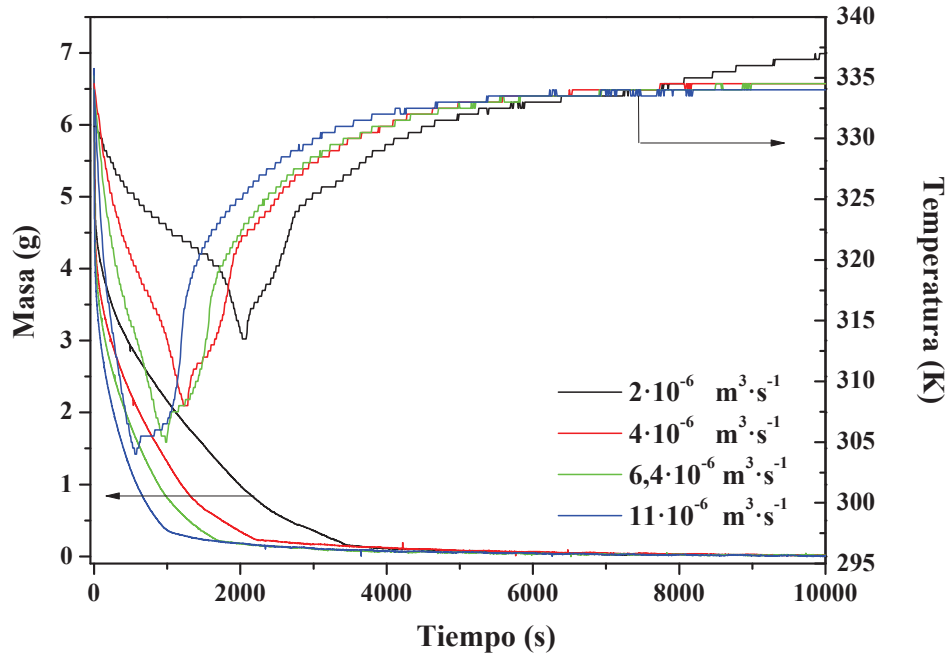


Figura 7.51 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Zeolita beta. $T: 338\text{K}$

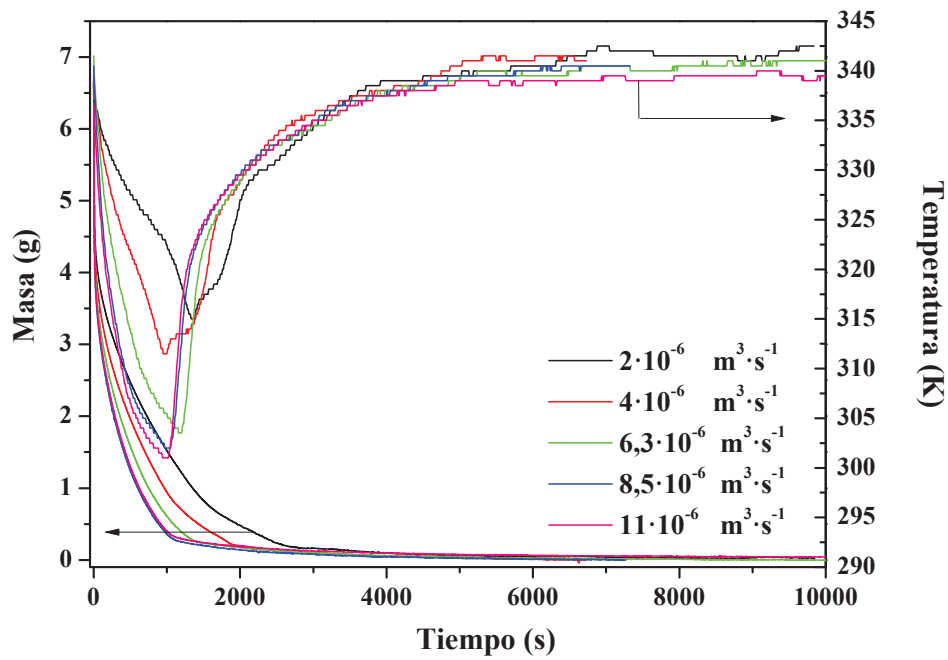


Figura 7.52 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Zeolita beta. $T: 343\text{K}$

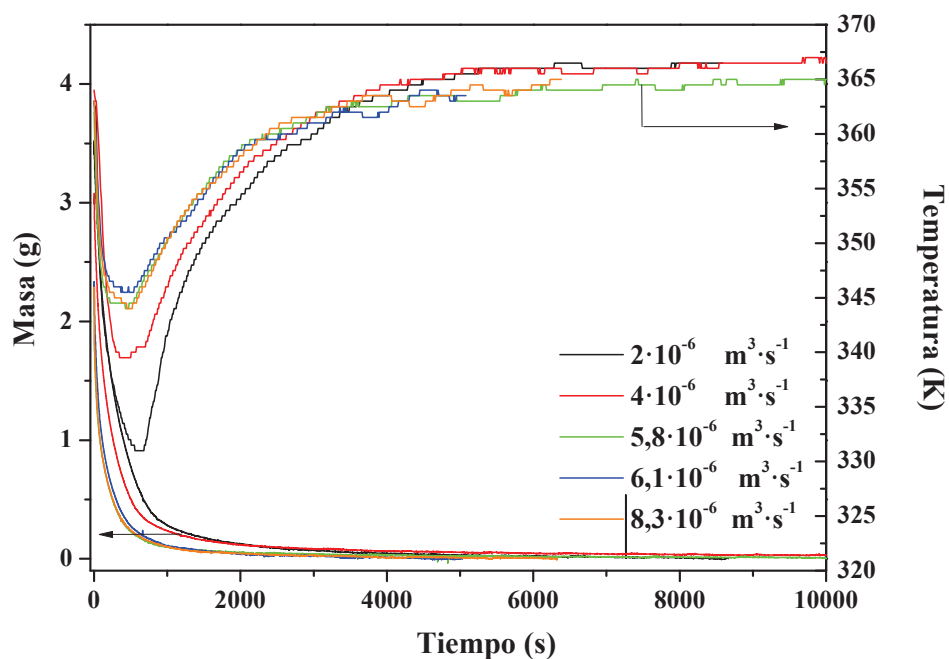


Figura 7.53 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Zeolita beta. T : 363K

Carbón activado BPL

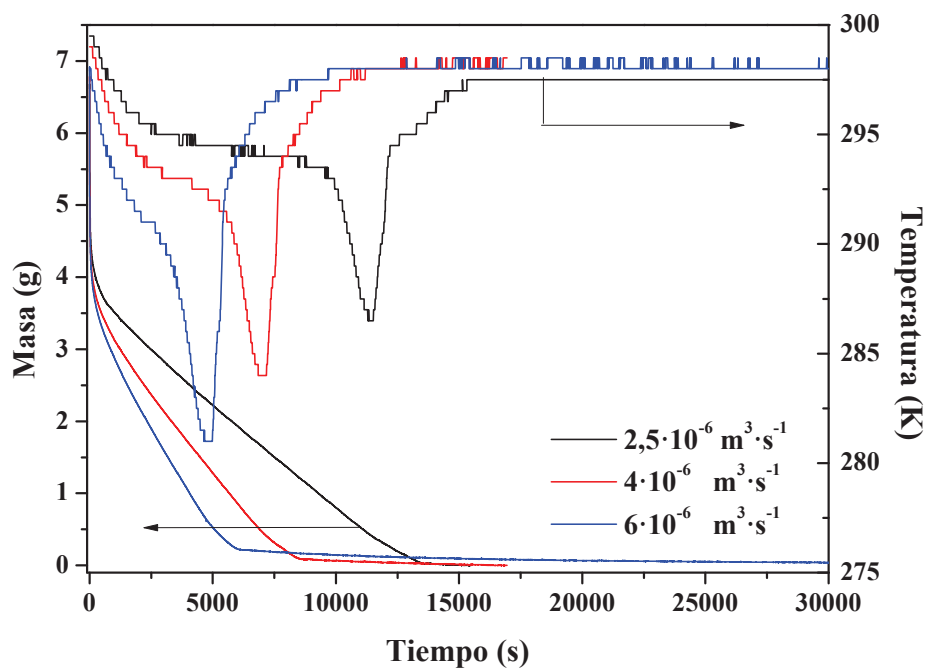


Figura 7.54 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Carbón activado BPL. T : 298K

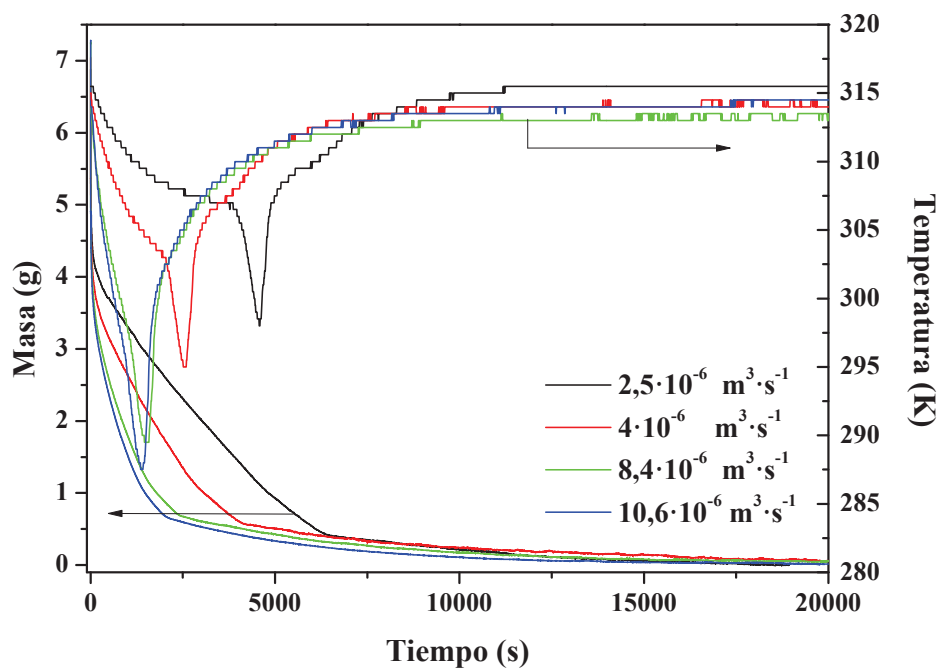


Figura 7.55 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Carbón activado BPL. T : 315K

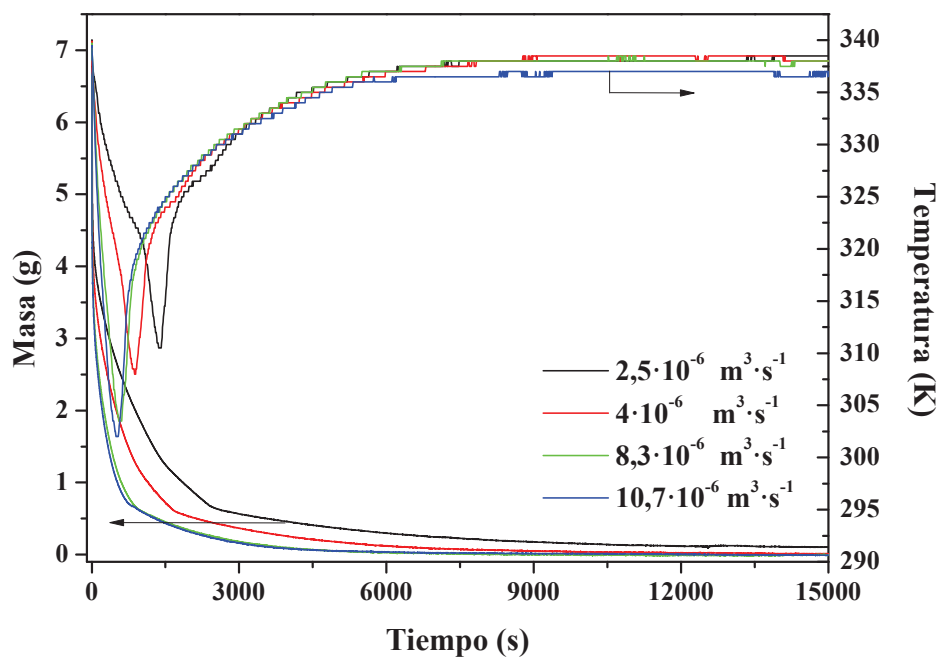


Figura 7.56 Variación de masa y temperatura del lecho con el caudal de aire de desorción.

Carbón activado BPL. T : 338K

NOMENCLATURA

7. NOMENCLATURA

a_p	Área externa de partícula	m^2
b_F	Constante de adsorción del modelo de Freundlich	$m^3 \cdot kg^{-1}$ o Pa^{-1}
b_L	Constante de adsorción del modelo de Langmuir	$m^3 \cdot kg^{-1}$ o Pa^{-1}
b_{L0}	Factor preexponencial modelo Langmuir	$m^3 \cdot kg^{-1}$ o Pa^{-1}
b_R	Parámetro característico del modelo de Redlich-Peterson	$m^3 \cdot kg^{-1}$ o Pa^{-1}
C	Concentración de la muestra a la salida	$kg \cdot m^{-3}$
C	Concentración total del gas	$mol \cdot m^{-3}$
c_i	Concentración del componente i en el fluido	$kg \cdot m_{\text{fluido}}^{-3}$ (líquidos) Pa (gases)
C_0	Concentración de la disolución alimentada	$kg \cdot m^{-3}$
C_{Fi}	Concentración del adsorbible en la fase fluida	$kg \cdot m^{-3}$
$\bar{c}_{macro,i}$	Concentración media del líquido en los macroporos	$kg \cdot m^{-3}$
c_p	Calor específico del fluido	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
c_p	Capacidad calorífica a presión constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
$c_{p,f}$	Capacidad calorífica del fluido	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
$c_{p,s}$	Capacidad calorífica del sólido	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
$c_{p,w}$	Capacidad calorífica de la pared	$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$
c_v	Capacidad calorífica a volumen constante	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
C_{si}	Concentración del adsorbible en la superficie externa de la partícula	$kg \cdot m^{-3}$
D_e	Difusión efectiva	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_K	Difusión de Knudsen	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_m	Difusión molecular	$m^2 \cdot s^{-1}$
d_p	Diámetro de partícula	m
d_{poro}	Diámetro de poro	m

D_S	Difusión superficial	$m^2 \cdot s^{-1}$
D_x	Coeficiente de dispersión axial	$m^2 \cdot s^{-1}$
E_{neto}	Consumo energético por etanol producido	$MJ \cdot kg_{EtOH \text{ producido}}^{-1}$
EP	Cantidad de etanol producido neto	$kg_{Etanol} \cdot kg_{adsorbente}^{-1}$
$E_{vaporizado}$	Energía térmica por kg de etanol vaporizado	
F_i	Caudal molar del componente i	$mol \cdot s^{-1}$
F_{entra}	Caudal másico alimentado	$kg \cdot s^{-1}$
F_{sale}	Caudal másico a la salida	$kg \cdot s^{-1}$
h_i	Coeficiente de transmisión de calor externo	$J \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
h_w	Coeficiente de transmisión de calor entre el gas y la pared de la columna	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$
H_{in}	Calor transferido para llevar al aire a la temperatura de la pared antes de la entrada a la columna en la etapa de regeneración	$J \cdot kg^{-1}$
H_W	Calor transferido para calentar la pared de la columna en la etapa de regeneración a la temperatura de operación	$J \cdot kg^{-1}$
h_{col}	Entalpía contenida a la temperatura T	
$H_{g,rec}$	Cantidad de calor recuperable de la corriente que sale de la columna de regeneración	
$H_{s,rec}$	Cantidad de calor recuperable del adsorbente	
$H_{r,rec}$	Cantidad de calor recuperable del etanol que sale del condensador	
H_r	Consumo energético del condensador	
H_T	Consumo global de energía	
ΔH_{ADS}	Entalpía de adsorción	$J \cdot mol^{-1}$
ΔH_{ligado}	Calor latente de vaporización para el etanol no ligado	$J \cdot mol^{-1}$
$\Delta H_{noligado}$	Entalpía de adsorción para el etanol ligado	$J \cdot mol^{-1}$
k	Conductividad térmica del fluido	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
k	Exponente politrópico del compresor (1,4).	
K	Constante de Henry	$m_{fluido}^{-3} \cdot kg_{ADS}^{-1}$
K	Conducitividad de la muestra a la salida	$S \cdot m^{-1}$

K_0	Factor preexponencial	$m_{\text{fluido}}^3 \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
K_0	Conductividad de la disolución alimentada	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
K_d	Fracción del volumen de poros donde puede penetrar una molécula	
$k_{f,i}$	Coefficiente de transferencia de materia en la película	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_i	Coefficiente de transferencia de materia externa	$\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{macro},i}$	Coefficiente de transferencia de materia (modelo LDF) para el componente i entre el líquido en los intersticios y los macroporos modelo bidisperso	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_{\text{micro},i}$	Coefficiente de transferencia de materia (modelo LDF) en los microporos para el modelo BM en la zeolita beta y el carbón activado BPL	s^{-1}
$k_{\text{no ligado}}$	Coefficiente global de transferencia de materia para el etanol no ligado	s^{-1}
k_s	Coefficiente transferencia materia en la fase adsorbida	s^{-1}
$k_{s,i}$	Coefficiente global de transferencia de materia para cada componente siguiendo el modelo LDF para el modelo HSDM en las resinas y el carbón activado BPL	s^{-1}
K_R	Constante de adsorción del modelo de Redlich-Peterson	$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ Pa^{-1}
L	Longitud del lecho	m
L_{ZTM}	Longitud de la zona de transferencia de materia	m
m_0	Masa inicial de etanol retenido en el lecho (no ligado y ligado)	kg
$m_{i \text{ COLUMNA}}$	Masa retenida en la columna (huecos y poros)	kg
$m_{i \text{ entra}}$	Masa alimentada a la columna	kg
$m_{i \text{ inicio}}$	Masa en la columna al inicio	kg
$m_{i \text{ retenido}}$	Masa retenida en la columna al final	kg
$m_{i \text{ sale}}$	Masa que sale de la columna	kg
$m_{i \text{ VM}}$	Masa retenida en el volumen muerto	kg
M_W	Peso molecular de etanol	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
$m(t_{\text{reg}})$	Masa final de etanol a tiempo final de la etapa de regeneración inicial	kg

m_{∞}	Masa de etanol adsorbida en equilibrio con la presión parcial de etanol en la corriente de aire que no se puede desorber	kg
n_F	Parámetro adimensional característico del modelo Freundlich	
n_i	Velocidad de transferencia de materia del componente i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
N_i	Concentración transferida del componente i	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
n_R	Parámetro adimensional característico del modelo Redlich-Peterson	
n_{ligado}	Velocidad transferencia materia del etanol ligado	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
$n_{\text{no ligado}}$	Velocidad transferencia materia del etanol no ligado	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
Nu	Número adimensional de Nusselt	
P	Presión total del gas	Pa
P_{compr}	Presión del aire a la entrada de la columna en la etapa de regeneración	Pa
Productividad	Productividad del proceso	$\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
Pr	Número adimensional de Prandtl	
p_s	Presión de vapor	Pa
q	Velocidad de transferencia de calor	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
Q	Calor transferido	J
Q_{AIRE}	Caudal de aire en la etapa de regeneración	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
$q_{\text{etanol},F}$	Concentración de etanol adsorbido en equilibrio con la mezcla	$\text{kg}_{\text{EtOH}} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
q_i	Capacidad de adsorción del componente i en el adsorbente	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
q_i^*	Concentración en la fase sólida homogénea en equilibrio con la concentración en el líquido que llena los intersticios para el modelo HSDM en las resinas y el carbón activado BPL	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
$\overline{q_i}$	Concentración media en la fase sólida para el modelo HSDM en las resinas y el carbón activado BPL	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
q_s	Capacidad de adsorción correspondiente a la saturación de la monocapa	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
q_{ligado}	Concentración de etanol ligado condensado en la columna	$\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
$q_{\text{micro},i}^*$	Concentración adsorbida en las bocas de los microporos en equilibrio con el líquido en los macroporos para el modelo BM en la zeolita beta y el carbón activado BPL	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$

$\bar{q}_{\text{micro},i}$	Concentración media adsorbida en los microporos para el modelo BM en la zeolita beta y el carbón activado BPL	$\text{kg} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
$q_{\text{no ligado}}$	Concentración de etanol no ligado condensado en la columna	$\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{ADS}}^{-1}$
Q_V	Caudal alimentado	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
r	Radio del lecho	m
R	Constante de los gases	$8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Re	Número adimensional de Reynolds	
r_w	Radio de la columna	m
$S_{1,2}$	Selectividad hacia etanol	
Sc	Número adimensional de Schmidt	
S_c	Sección de la columna	m^2
Sh	Número adimensional de Sherwood	
S_{ij}	Selectividad relativa	
t	Tiempo	s
T	Temperatura	K
T_0	Temperatura inicial del lecho	K
T_{compr}	Temperatura del aire tras comprimirse antes de la entrada a la columna en la etapa de regeneración	K
t_F	Tiempo de saturación	s
T_F	Temperatura de la fase fluida	K
T_g	Temperatura del gas	K
$T_{g,A}$	Temperatura de alimento del gas (medidas ambas en condiciones ambiente, $P_{\text{atm}} = 94000 \text{ Pa}$ y $T_{g,A} = 298 \text{ K}$)	K
t_{reg}	Tiempo final de la etapa de regeneración inicial	s
t_{retraso}	Tiempo de retraso de la instalación provocado por flujo pistón	s
T_S	Temperatura de la superficie de la partícula	K
T_w	Temperatura de la pared de la columna	K
t_{∞}	Tiempo de saturación	s

u	Velocidad del fluido	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
u_S	Velocidad del soluto en el lecho	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
u_{TH}	Velocidad de cambio de temperatura en el lecho	
V_B	Volumen muerto en los huecos entre las bolas de vidrio	m^3
V_L	Volumen muerto en los intersticios del adsorbente	m^3
V_M	Volumen muerto en la instalación	m^3
V_T	Volumen muerto en los tubos	m^3
V_V	Volumen muerto en los huecos de la varilla de vidrio	m^3
W	Masa de adsorbente	kg
W_{ADS}	Masa de adsorbente	kg
W_c	Trabajo de compresión	W
x	Fracción molar en la fase adsorbida	
$x_{i\text{ entra}}$	Fracción másica alimentada	
$x_{i\text{ sale}}$	Fracción másica de la muestra a la salida	
y	Fracción molar en la fase fluida	
y	Fracción molar en la fase gas	
$y_{\text{etanol}}^o(T)$	Fracción molar de etanol en la fase gas saturada en etanol a la temperatura T	
Y_i	Fracción másica en la fase adsorbida	
$y_{i,A}$	Fracción molar de etanol o de gas inerte en el gas alimento	

Griegas

$\varepsilon_{\text{macro}}$	Fracción de volumen de macroporos (incluidos mesoporos)	
ε_L	Porosidad del lecho	
ε_P	Porosidad del adsorbente	
η_C	Eficiencia isoentrópica del compresor	
λ	Coefficiente térmico de dispersión axial	$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
μ	Viscosidad del fluido	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_F	Densidad del fluido	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_P	Densidad del adsorbente	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
τ	Tortuosidad de los poros	

BIBLIOGRAFÍA

8. BIBLIOGRAFIA

Adnadevic B.; Mojovic Z.; Abu Rabi A. *The kinetics of ethanol adsorption from the aqueous phase onto zeolite NaZSM-5*. Adsorption. **2008**, 14, 123–131.

Al-Asheh S.; Banat F.; Al-Lagtah N. *Separation of ethanol-water mixtures using molecular sieves and biobased adsorbents*. Chem. Eng. R. Des. **2004**, 82(A7), 855–864.

Barret E.P.; Joyner L.G.; Halenda P.P. *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. Computations from nitrogen isotherms*. J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73, 373–380.

Baup S.; Jaffre C.; Wolbert D.; Laplanche A. *Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments*. Adsorption. **2000**, 6, 219–228.

Berry K.E.; Ladisch M.R. *Chemistry and properties of starch based desiccants*. Enzyme Microb. Technol. **2001**, 28, 573–581.

Broughton D.B.; Gerhold C.G. *Continuous sorption process employing fixed bed of sorbent and moving inlets and outlets*. US 2985589, 1961.

Brunauer S.; Emmett P. H.; Teller E. *Adsorption of gases in multimolecular layers*. J. Am. Chem. Soc. **1938**, 60 (2), 309–319.

Brunauer S.; Deming L.S.; Deming W.E.; Teller E. *On a theory of the Van der Waals adsorption of gases*. J. Am. Chem. Soc. **1940**, 62 (7), 1723–1732.

Cardona C.A.; Sánchez O.J. *Energy consumption analysis of integrated flowsheets for production of fuel ethanol from lignocellulosic biomass*. Energy. **2000**, 31, 2447–2459.

Carmo M.J.; Gubulin J.C. *Ethanol-water separation in the PSA process*. Adsorption. **2002**, 8, 235–248.

Carmo M.J.; Adeodato M.G.; Moreira A.M.; Parente Jr. E.J.S.; Vieira R.S. *Kinetic and thermodynamic study on the liquid phase adsorption by starchy materials in the alcohol-water system*. Adsorption. **2004**, 10, 211–218.

Çengel Y.A.; Boles M.A. *Thermodynamics: An Engineering Approach*, 3^a Ed. McGraw-Hill: New York, 1998.

Çengel Y.A. *Transferencia de calor y masa. Un enfoque práctico*. Mc Graw-Hill Interamericana: Mexico, 2007.

Chen W.J.; Aranda P.; Martin; C. R. *Pervaporation separation of ethanol/water mixtures by polystyrenesulfonate/alumina composite membranes*. J. Membr. Sci. **1995**, 107, 199–207.

Cherubini F.; Jungmeier G.; Wilke T.; Skiadas I.; Van Ree R.; De Jong E. *Toward a common classification approach for biorefinery systems*. Biofuels Bioprod. Bior. **2009**, 3, 5, 534–546.

Christensen C.H.; Jørgensen B.; Rass-Hansen J.; Egeblad K.; Madsen R.; Klitgaard S.K.; Hansen S.M.; Hansen M.R.; Andersen H.C.; Riisager A. *Formation of acetic acid by aqueous-phase oxidation of ethanol with air in the presence of a heterogeneous gold catalyst*. Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45, 4648–4651.

Clausse M.; Bonjour J.; Meunier F. *Adsorption of gas mixtures in TSA adsorbers under various heat removal conditions*. Chem. Eng. Sci. **2004**, 59, 3657-3670.

Da Silva F.A.; Rodrigues A.E. *Propylene/propane separation by vacuum swing adsorption using 13X zeolite*. AIChE J. **2001**, 47, 341-357.

Delage F.; Pré P.; Le Cloirec P. *Mass transfer and warming during adsorption of high concentrations of VOCs on an activated carbon bed: experimental and theoretical analysis*. Environ. Sci. Technol. **2000**, 34, 4816-4821.

Delgado J.A.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; Águeda V.I.; Gómez P.; Hernández V. *Modeling the desorption of ethanol from an Externally Heated saturated activated carbon column by purging with air*. Adsorpt. Sci. Technol. **2010**, 28, 689-704.

Delgado J.A.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; Águeda V.I.; Gómez P.; Hernández V. *Modeling the regeneration of a polymeric resin column saturated with ethanol by air purge and external heating*. Sep. Sci. Technol. **2011**, 46, 1740-1749.

Delgado J.A.; Águeda V.I.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; García A.; García-Sanz A. *Air regeneration of a silicalite column loaded with ethanol: modeling and energy estimation*. Adsorpt. Sci. Technol. **2012a**, 30, 601-620.

Delgado J.A.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; Águeda V.I.; García A.; Roldán A. *Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on silicalite*. Chem. Eng. J. **2012b**, 180, 137-144.

Delgado J.A.; Águeda V.I.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; García A.; Brea P.; García-Sanz A. *Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on a polymeric resin Sepabeads 207*. Chem. Eng. J. **2013**, 220, 89-97.

Delgado J.A.; Águeda V.I.; Uguina M.A.; Sotelo J.L.; García-Sanz A.; García A. *Separation of ethanol-water liquid mixtures by adsorption on BPL activated carbon with air regeneration*. Sep. Purif. Technol. **2015**, 149, 370-380.

Diogo H.P.; Santos R.C.; Nunes P.M.; Minas da Piedade M.E. *Ebulliometric apparatus for the measurement of enthalpies of vaporization*. Thermochim. Acta. **1995**, 249, 113-120.

Domen S.R. *A polystyrene-water calorimeter*. J. Res. Nat. Bur. Stand. **1983**, 34, 3, 643-644.

Dong Y.Q.; Zhang L.; Shen J.N.; Song M.Y.; Chen H.L. *Preparation of poly(vinyl alcohol)-sodium alginate hollow-fiber composite membranes and pervaporation dehydration characterization of aqueous alcohol mixtures*. Desalination. **2006**, 193, 202-210.

Douglas LeVan M. y Carta G. *Adsorption and Ion Exchange*. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8ª Ed. McGraw-Hill: New York, 2008.

Dwivedi P.N.; Upadhyay S.N. *Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized columns*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. **1977**, 16, 157-165.

Ergun S. *Fluid flow through packed columns*. Chem. Eng. Prog. **1952**, 48, 2, 89-94.

España. Real Decreto 61/2006, de 17 de febrero de 2006, por el que se determinan las especificaciones de gasolinas, gasóleos, fuelóleos y gases licuados del petróleo y se regula el uso de determinados biocarburantes. Boletín Oficial del Estado nº 41, 6342 - 6357.

España. Real Decreto 661/2007, de 26 de mayo de 2007, por el que se regula la actividad de producción de energía eléctrica en régimen especial. Boletín Oficial del Estado nº 126, 22846 – 22886.

España. Real Decreto 1597/2011, de 5 de noviembre de 2011, por el que se regulan los criterios de sostenibilidad de los biocarburantes y biolíquidos. Boletín Oficial del Estado nº 267, 115899 - 115966.

España. Orden ITC/2914/2011, de 31 de octubre de 2011, por la que se modifica la Orden ITC/1522/2007, por la que se establece la regulación de la garantía del origen de la electricidad procedente de fuentes de energía renovables y de cogeneración de alta eficiencia. Boletín Oficial del Estado nº 262, 113502 – 113506.

España. Real Decreto 1085/2015, de 5 de diciembre de 2015, de fomento de los biocarburantes. Boletín Oficial del Estado nº 291, 115433 – 115445.

Farhadpour F.A.; Bono A. *Sorptive separation of ethanol–water mixtures with a bi-dispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: measurement and theoretical analysis of column dynamics*. Chem. Eng. Process. **1996a**, 35, 157–168.

Farhadpour F.A.; Bono A. *Sorptive separation of ethanol-water mixtures with a bidispersed hydrophobic molecular sieve, silicalite: determination of the controlling mass transfer mechanism*. Chem. Eng. Process. **1996b**, 35, 141-155.

Farooq S.; Ruthven D.M. *Heat effects in adsorption column dynamics. I. Comparison of one- and two-dimensional models*. Ind. Eng. Chem. Res. **1990**, 29 (6), 1076–1084.

Freundlich H. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen: London, 1926.

Furukawa H.; Cordova K.E.; O’Keeffe M.; Yaghi O.M. *The chemistry and applications of Metal-Organic Frameworks*. Science. **2013**, 341, 6149.

Galbe M.; Sassner P.; Wingren A.; Zacchi G. *Process engineering economics of bioethanol production*. Adv. Biochem Engin/Biotechnol. **2007**, 108, 303-327.

Gales L.; Mendes A.; Costa C. *Recovery of acetone, ethyl acetate and ethanol by thermal pressure swing adsorption*. Chem.Eng. Sci. **2003**, 58, 5279-5289.

Ganapathy T.; Alagumurthi N.; Gakkhar R.P.; Murugesan K. *Exergy analysis of operating lignite fired thermal power plant*. J. Eng. Sci. Technol. Rev. **2009**, 2, 123-130.

García A.R. *Síntesis, caracterización y evaluación de un tamiz molecular para la deshidratación de etanol azeotrópico*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Colombia, 2012.

Gembicki S.A.; Oroskar A.R.; Johnson J.A. *Adsorption, Liquid Separation*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4ª Ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1991.

Giles C.H.; Macerán T.H.; Nakhwa S.N.; Smith D. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. J. Chem. Soc. **1960**, 3973.

Giraudet S.; Pre P.; Le Cloirec P. *Modeling the heat and mass transfers in temperature-swing adsorption of volatile organic compounds onto activated carbons*. Environ. Sci. Technol. **2009**, 43, 1173-1179.

Glueckauf E.; Coates J.I. *Theory of chromatography. Part IV—the influence of incomplete equilibrium on the front boundary of chromatograms and on the effectiveness of separation*. J. Chem. Soc. **1947**, 1315-1321.

Gu J.; Faqir N.M.; Bart H.J. *Drying of an activated carbon column after steam regeneration*. Chem. Eng. Technol. **1999**, 22, 859-864.

Guo S.; Yu C.; Gu X.; Jin W.; Zhong J.; Chen C. *Simulation of adsorption, diffusion, and permeability of water and ethanol in NaA zeolite membranes*. J. Membr. Sci. **2011**, 376, 40-49.

Hashi M.; Tezel F.H.; Thibault J. *Ethanol recovery from fermentation broth via carbon dioxide stripping and adsorption*. Energy Fuels. **2010a**, 24, 4628-4637.

Hashi M.; Thibault J.; Tezel F.H. *Recovery of ethanol from carbon dioxide stripped vapor mixture: Adsorption, prediction and modeling*. Ind. Eng. Chem. Res. **2010b**, 49 (18), 8733-8740.

Ho Y.S.; McKay G. *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*. Trans. Inst. Chem. Eng. **1998**, 76, 332-340.

Huang Z.; Guan H.; Tan W.I.; Qiao X.; Kulprathipanja S. *Pervaporation study of aqueous ethanol solution through zeolite-incorporated multilayer poly(vinyl alcohol) membranes: Effect of zeolites*. J. Membr. Sci. **2006**, 276, 260-271.

Huang H.; Ramaswamy S.; Tschirner U.W.; Ramarao B.V. *A review of separation technologies in current and future biorefineries*. Sep. Purif. Technol. **2008**, 62, 1-21.

Kagan J. *Third and Fourth Generation Biofuels: Technologies, Markets and Economics Through 2015*. GTM Research: Boston, 2010.

Kikkinides E. S.; Yang R. T.; Cho S. H. *Concentration and recovery of carbon dioxide from flue gas by pressure swing adsorption*. Ind. Eng. chem. Res. **1993**, 32, 2714-2720.

Kondo M.; Komori M.; Hidetoshi K.; Okamoto K. *Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane*. J. Membr. Sci. **1997**, 133, 133-141.

Langmuir I. *The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I: solids*. J. Amer. Chem. Soc. **1916**, 38, 2221-2295.

Langmuir I. *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*. J. Am. Chem. Soc. **1918**, 40 (9), 1361-1403.

Lee R.A.; Lavoie J.M. *From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity*. Animal Frontiers. **2013**, 3 (2), 6-11.

Lemmon E. W.; Jacobsen R. T.; Penoncello S. G.; Friend D.G. *Thermodynamic properties of air and mixtures of nitrogen, argon, and oxygen from 60 to 2000 K at pressures to 2000 MPa*. J. Phys. Chem. Ref. Data. **2000**, 29, 3, 331-385.

- Lemmon E. W.; Jacobsen R. T. *Viscosity and thermal conductivity equations for nitrogen, oxygen, argon, and air*. Int. J. Thermophys. **2004**, 25, 21–69.
- Li X.; Iglesia E. *Selective catalytic oxidation of ethanol to acetic acid on dispersed Mo-V-Nb mixed oxides*. Chem. Eur. J. **2007**, 13, 9324 – 9330.
- Lively R.P.; Dose M.E.; Thompson J.A.; McCool B.A.; Chance R.R.; Koros W.J. *Ethanol and water adsorption in methanol-derived ZIF-71*. Chem. Commun. **2011**, 47, 8667–8669.
- Madsen N.K.; Sincovec R.F. *Algorithm 540 PDECOL, general collocation software for partial differential equations*. ACM T. Math. Software. **1979**, 5, 326–351.
- Maloney J.O. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8^o Ed. McGraw-Hill: New York, 1998.
- Manes M.; Hofer L.J.E. *Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon*. J. Phys. Chem. **1969**, 73 (3), 584-590.
- Marczewski A.W.; Deryło-Marczewska A.; Słota A. *Adsorption and desorption kinetics of benzene derivatives on mesoporous carbons*. Adsorption. **2013**, 19, 391–406.
- McCabe W.L.; Smith J.C. *Unit Operations in Chemical Engineering*, 3^a Ed. McGraw-Hill: New York, 1976.
- Naik S.N.; Goud V.V.; Rout P.K.; Dalai A.K. *Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review*. Renew. Sust. Energ. Rev. **2010**, 14, 578-597.
- O'Brien D.J.; Craig J.C. *Ethanol production in a continuous fermentation/membrane pervaporation system*. J Appl. Microbiol. Biotechnol. **1996**, 44, 6, 699-704.
- Oumi Y.; Miyajima A.; Miyamoto J.; Sano T. *Binary mixture adsorption of water and ethanol on silicalite*. Stud. Surf. Sci. Catal. **2002**, 142, 1595-1602.
- Pérez O.; Díaz J.; Zumalacárregui L.; Gozá O. *Evaluación de propiedades físicas de mezclas etanol-agua (II)*. Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. **2010**, 52, 62-74.
- Pitt W.W.; Haag G.L.; Lee D.D. *Recovery of ethanol from fermentation broths using selective sorption-desorption*. Biotechnol. Bioeng. **1983**, 25, 123-131.
- Qariouh H.; Schue R.; Schue F.; Bailly C. *Sorption, diffusion and pervaporation of water/ethanol mixtures in polyetherimide membranes*. Polym. Int. **1999**, 48, 171-180.
- Qiu H.; Lu L.V.; Pan B.C.; Zhang Q.J.; Zhang W.M.; Zhang Q.X. *Critical review in adsorption kinetic models*. J. Zhejiang Univ. Sci. A. **2009**, 10, 716–724.
- Ramírez-Corona N.; Ek N.; Jiménez-Gutiérrez A. *A method for the design of distillation systems aided by ionic liquids*. Chem. Eng. Process. **2015**, 87, 1-8.
- Rao M.B.; Sircar S. *Production of motor fuel grade alcohol by concentration swing adsorption*. Sep. Sci. Technol. **1992**, 27, 1875–1887.

Rao M.B.; Sircar S. *Concentration-thermal swing adsorption process for separation of bulk liquid mixtures*. Sep. Sci. Tech. **1993**, 28, 1837-1847.

Ruthven D.M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons: New York, 1984.

Ruthven D.M.; Ching C.B. *Countercurrent and simulated countercurrent adsorption separation processes*. Chem. Eng. Sci. **1989**, 44, 1011-1038.

Saha B.B.; Akisawa A.; Kashiwagi T. *Solar/waste heat driven two-stage adsorption chiller: the prototype*. Renew. Energ. **2001**, 23, 93-101.

Sieminski A. *Internation Energy Outlook 2016*. Center for Strategic and International Studies: Washington, 2016.

Silva V. M. T. M.; Rodrigues A.E. *Adsorption and diffusion in bidisperse pore structures*. Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, 38, 4023-4031.

Silva M.A.; Kerkhof P.J.A.M.; Coumans W.J. *Estimation of effective diffusivity in drying of heterogeneous porous media*. Ind. Eng. Chem. Res. **2000**, 39, 1443-1452.

Simpson E.J.; Koros W.J.; Schechter R.S. *An emerging class of volatile organic compound sorbents: Friedel-Crafts modified polystyrenes. 2. Performance comparison with commercially-available sorbents and isotherm analysis*. Ind. Eng. Chem. Res. **1996**, 35, 4635.

Sircar S. *Process for Preparing Fuel Grade Alcohol*. US 5.030.775, 1991.

Sircar S.; Rao M.B. *Separation of Liquid Mixtures by Thermal Swing Adsorption*. US 5.116.510, 1992a.

Sircar S.; Rao M.B. *Kinetics and column dynamics for adsorption of bulk liquid mixtures*. AIChE J. **1992b**, 38, 811-820.

Sommer S.; Melin T. *Zeolite Membranes in Chemical Industry*. The 18th Annual Membrane Technology/Separations Planning Conference: Boston, USA, 2000.

Unión Europea. Directiva 2001/77/CE, de 27 de octubre de 2001, relativa a la promoción de la electricidad generada a partir de fuentes de energía renovables en el mercado interior de la electricidad. Diario Oficial de la Unión Europea L283, 33 - 40.

Unión Europea. Directiva 2003/30/CE, de 17 de mayo de 2003, relativa al fomento del uso de biocarburantes u otros combustibles renovables en el transporte. Diario Oficial de la Unión Europea L123, 42 - 46.

Unión Europea. Directiva 2009/28/CE, de 5 de junio de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Diario Oficial de la Unión Europea L140, 16 - 62.

Unión Europea. Directiva 2015/1513, de 9 de septiembre de 2015, por la que se modifica la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Diario Oficial de la Unión Europea L239, 1 - 29.

- Uyazán A.M.; Gil I.D.; Aguilar J.L.; Rodríguez G.; Caicedo L.A. *Deshidratación del etanol*. Ing.e Inv. **2004**, 24, 3, 49-59.
- Uyazán A.M.; Gil I.D.; Aguilar J.L.; Rodríguez G.; Caicedo L.A. *Producción de alcohol carburante por destilación azeotrópica homogénea con glicerina*. Comunicación presentada al VIII Congreso Peruano de Ingeniería Química: Lima, 2005.
- Viegas R.M.C.; Campinas M.; Costa H.; Rosa M.J. *How do the HSDM and Boyd's model compare for estimating intraparticle diffusion coefficients in adsorption processes*. Adsorption. **2014**, 20, 737-746.
- Wakao N.; Kaguei S.; Nagai H. *Effective diffusion coefficients for fluid species reacting with first order kinetics in packed bed reactors and discussion on evaluation of catalyst effectiveness factors*. Chem. Eng. Sci. **1978**, 33, 183-187.
- Wakao N.; Funazkri T. *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds: Correlation of Sherwood numbers*. Chem. Eng. Sci. **1978**, 33, 10, 1375-1384.
- Wakao N.; Kaguei S.; Funazkri T. *Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds: Correlation of Nusselt numbers*. Chem. Eng. Sci. **1979**, 34, 3, 325-336.
- Walsh P.K.; Liu C.P.; Findley M.E; Liapis A.I.; Siehr D.J. *Ethanol separation from water in a two-stage adsorption process*. Biotechnol. Bioeng. Symp. **1983**, 13, 629-647.
- Wankat P.C. *Rate-Controlled Separations*. Blackie Academic & Professional: London, 1996.
- Wu W.S.; Lau W.W.Y.; Rangaiah G.P.; Sourirajan S. *Pervaporation of water and ethanol using a cellulose-acetate butyrate membrane*. J. Colloid Interface Sci. **1993**, 160, 502-504.
- Yamamoto T.; Kim Y.H.; Kim B.C; Endo A.; Thongprachan N.; Ohmori T. *Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol: Evaluation of diffusivity of water in porous structure*. Chem. Eng. J. **2012**, 181, 443- 448.
- Yang J.; Lee C. *Separation of hydrogen mixtures by a two-bed pressure swing adsorption process using zeolite 5A*. Ind. Eng. Chem. Res. **1997**, 36, 2789-2798.
- Yang R.T. *Gas Separation by Adsorption Processes*. Imperial College Press: Singapore, 1997.
- Yang R.T. *Adsorbents. Fundamental and Applications*. John Wiley & Sons: New York, 2003.
- Yaws C.L.; Yang H.C. *To estimate vapor-pressure easily*. Hydrocarbon Proc. **1989**, 68, 65-75.
- Zhang K.; Lively R. P.; Zhang C.; Koros W. J.; Chance R. R. *Investigating the intrinsic ethanol/water separation capability of ZIF-8: An adsorption and diffusion study*. J. Phys. Chem. C. **2013**, 117, 7214-7225.

